# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

160710-62

Imprimé en France.

# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

**TOME DEUX CENT CINQUANTE-QUATRIÈME.**

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1962.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & C^ie^, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1962

# ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1962.

## SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

### SECTION Ire. — *Géométrie.*

MM.

HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. C. ✵.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ✵, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), G. O. ✵.
DENJOY (*Arnaud*), O. ✵.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ✵.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ✵.

### SECTION II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ✵.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ✵, ✠.
PÉRÈS (*Joseph*-Jean-Camille), C. ✵.
BEGHIN (*Henri*), C. ✵.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ✵.
LERAY (*Jean*), ✵.

### SECTION III. — *Astronomie.*

MAURAIN (*Charles*), G. O. ✵.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ✵.
DANJON (*André*-Louis), C. ✵, ✠.
COUDER (*André*-Joseph-Alexandre), O. ✵.
COULOMB (*Jean*-Marie-François-Joseph), O. ✵.
LALLEMAND (*André*), O. ✵.

### SECTION IV. — *Géographie et Navigation.*

BARRILLON (*Émile-Georges*), G. O. ✵.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), C. ✵, ✠.
TARDI (*Pierre*-Antoine-Ernest), C. ✵, ✠.
BRARD (*Roger*-Émile-Marie), C. ✵.
BOURCART (*Jacques*-Paul), O. ✵, ✠, ✠, ✠.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

### SECTION V. — *Physique.*

MM.
RIBAUD (*Gustave*-Marcel), C. ❋, ✠.
LEPRINCE-RINGUET (*Louis*-Marie-Edmond), C. ❋.
PERRIN (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), C. ❋.
TRILLAT (*Jean-Jacques*-Marie-Joseph), O. ❋.
LECOMTE (*Jean*), O. ❋.
LAVAL (*Jean*-Baptiste), ❋, ✠.

## SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

### SECTION VI. — *Chimie.*

BERTRAND (*Gabriel*-Émile), G. O. ❋.
DELÉPINE (Stéphane-*Marcel*), C. ❋.
PASCAL (*Paul*-Victor-Henri), C. ❋.
DUFRAISSE (*Charles*-Robert), C. ❋.
CHAUDRON (*Georges*-Léon), C. ❋, ✠.
CHAMPETIER (*Georges*-Hippolyte), O. ❋.

### SECTION VII. — *Géologie.*

JACOB (*Charles*-François-Etienne), C. ❋, ✠.
GRANDJEAN (*François*-Alfred), O. ❋.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ❋.
PIVETEAU (Jacques-Honoré-*Jean*-Marie), ❋.
WYART (*Jean*-Léon), O. ❋.
ARAMBOURG (Louis-Joseph-*Camille*), O. ❋, ✠.

### SECTION VIII. — *Botanique.*

SOUÈGES (Étienne-Charles-*René*), O. ❋.
HEIM (*Roger*-Jean), O. ❋, ✠.
COMBES (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ❋.
HUMBERT (Jean-*Henri*), O. ❋, ✠.
PLANTEFOL (*Lucien*), O. ❋, ✠.
GAUTHERET (*Roger*-Jean), ❋, ✠.

### SECTION IX. — *Zoologie.*

ROUBAUD (*Émile*-Charles-Camille), C. ❋.
WINTREBERT (*Paul*-Marie-Joseph), ❋.

MM.
FAGE (Baptiste-*Louis*), C. ❋.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ❋.
CHAMPY (Paul-Émile-*Christian*), O. ❋, ♁.
FAURÉ-FREMIET (*Emmanuel*), O. ❋

**SECTION X.** — *Économie rurale.*

LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), C. ❋.
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ❋.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ❋, ♁
FABRE (*René*-Jean-Marie), C. ❋.
BRESSOU (*Clément*-Jean-Pierre-François-Emmanuel), O. ❋, ♁.
FONTAINE (*Maurice*-Alfred), ❋.

**SECTION XI.** — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ❋.
BINET (*Léon*-René), G. C. ❋, ♁.
ALLAINES (*François*-Louis-Paul DE GAUDART D'), G. O. ❋, ♁.
DEBRÉ (*Robert*-Anselme), G. O. ❋, ♁, ♁.
MONDOR (*Henri*-Jean), G. O. ❋.
...........................

## SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, duc DE), G. C. ❋, pour les Sciences mathématiques et physiques.

COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), C. ❋, ♁, pour les Sciences chimiques et naturelles.

## ACADÉMICIENS LIBRES.

GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), G. O. ❋.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ❋.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ❋, ♁.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. C. ❋.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ❋, ♁.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ❋.

MM.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), C. ✻.
DASSAULT (Darius-*Paul*), G. C. ✻, ✠, ✠.
LÉPINE (*Pierre*-Raphaël), O. ✻.
MOUREU (*Henri*-Bertrand-Vincent), O. ✻.

## MEMBRES NON RÉSIDANTS.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ✻, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ✻, ✠, à Alger.
BOUIN (André-*Pol*), C. ✻, à Vendresse (Ardennes).
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), C. ✻, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ✻, à Genève (Suisse).
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), C. ✻, ✠, à Grenoble.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), O. ✻, à Toulouse.
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ✻, à Ingrandes-sur-Loire (Maine-et-Loire).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), O. ✻, à Toulouse.
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ✻, à Lille.
MORET (*Léon*-Marie-Louis), C. ✻, ✠, à Grenoble.
MILLOUX (Paul-*Henri*), O. ✻, à Caudéran (Gironde).

## APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), G. O. ✻, à Paris.
DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ✻, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), C. ✻, ✠, à Paris.
PERRIN (*René*-Marie-Victor), C. ✻, à Paris.
LÉAUTÉ (*André*-Pierre-Marcel), C. ✻, ✠, à Paris.
VELLUZ (*Léon*-Antoine), ✻, à Paris.

## ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ✻, à Boitsfort (Belgique).
BOHR (*Niels* Henrik David), O. ✻, à Copenhague.
RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), O. ✻, à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ✻, à Stockholm.

MM

KÁRMÁN (Théodore DE), O. ❋, à Pasadena (Californie).
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Londres.
WAKSMAN (*Selman* Abraham), C. ❋, à New Brunswick (New Jersey).
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
HOUSSAY (*Bernardo* Alberto), C. ❋, à Buenos Aires.
HOLMES (*Arthur*), à Edimbourg (Ecosse).
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
BLALOCK (*Alfred*), ❋, à Baltimore (Maryland).
COURNAND (*André*-Frédéric), O. ❋, ✠, à New York.
SIERPINSKI (*Waclaw*), C. ❋, à Varsovie.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

# CORRESPONDANTS.

## SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

### SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ❋, à Copenhague.
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevitch), à Moscou.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIEGEL (*Carl* Ludwig), à Göttingen (Allemagne).
MORSE (Harold *Marston*), ❋, ✠, à Princeton (New Jersey).
LEFSCHETZ (*Salomon*), à Princeton (New Jersey).
LITTLEWOOD (*John* Edensor), à Cambridge (Angleterre).
ANTOINE (*Louis*-Auguste), G. O. ❋, à Rennes.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

### SECTION II. — *Mécanique* (10).

THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ❋, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ❋, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).

MM.

TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ❋, à Rome.
KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), O. ❋, à Lille.
VAN DEN DUNGEN (*Frans* Henri Antoine), à Bruxelles.
DRYDEN (*Hugh* Latimer), à Washington.
MAZET (*Robert*-Jean-Sosthène), ❋, à Poitiers.

### SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ❋, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløse (Danemark).
SHAPLEY (*Harlow*), à Peterborough (New Hampshire).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Saltsjöbaden (Suède).
OORT (*Jan* Hendrik), à Leyde (Pays-Bas).
SWINGS (*Pol* Félix Ferdinand), à Esneux (Belgique).
STRUVE (*Otto*), à Berkeley (Californie).
AMBARTSUMIAN (*Victor* Amazaspovitch), à Burakan (Arménie).
DUFAY (*Jean*-Claude-Barthélemy), O. ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

### SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ❋, ✠, à Tananarive (Madagascar).
KOCH (*Lauge*), O. ❋, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ❋, ✠, à Monte-Carlo.
MONOD (André-*Théodore*), O. ❋, à Dakar.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ❋, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), O. ❋, à Strasbourg.
COUTAGNE (*Aimé*), ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

### SECTION V. — *Physique* (10).

HULUBEI (*Horia*), O. ❋, à Bucarest.
FORTRAT (*René*-Lucien), O. ❋, à Grenoble.
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ❋, à Londres.
FOËX (*Gabriel*-Gustave), ❋, ✠, à Strasbourg.
WEISSKOPF (*Victor* Frederick), à Cambridge (Massachusetts).

MM.
SKOBELTZYNE (*Dmitry* Vladimirovitch), à Moscou.
ROUSSET (*Auguste*), ❋, à Bordeaux.
VAN VLECK (*John Hasbrouck*), à Cambridge (Massachusetts).
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

## SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

### SECTION VI. — *Chimie* (10).

LOCQUIN (Émile-*René*), ❋, à Lyon.
ROBINSON (Sir *Robert*), C. ❋, à Londres.
BRINER (*Émile*), ❋, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ❋, à Laxou-Nancy.
ANDRIEUX (*Jean*-Lucien), O. ❋, à Grenoble.
MOUSSERON (*Max*-Jean), ❋, à Montpellier.
TIAN (*Albert*), O. ❋, à Marseille.
PRETTRE (*Marcel*-Jules), O. ❋, à Villeurbanne (Rhône).
VEIBEL (*Stig* Erik), à Copenhague.

### SECTION VII. — *Géologie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ❋, à Liège (Belgique).
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), O. ❋, à Tananarive (Madagascar).
ROYER (*Louis*-Michel), O. ❋, à Marseille.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
PEYER (*Bernhard*), à Zurich.
COLLIGNON (*Maurice*-Jules-Marie), C. ❋, ♖, à Moirans (Isère).
STILLE (*Hans*), à Hanovre (Allemagne).
ROUBAULT (*Marcel*-Édouard), O. ❋, à Nancy.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

### SECTION VIII. — *Botanique* (10).

BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), O. ❋, ♖, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), O. ❋, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).
WENT (*Frits* Warmott), à Pasadena (Californie).
MARTENS (*Pierre* Édouard), à Louvain (Belgique).
FERNANDES (*Abilio*), à Coïmbra (Portugal).

MM.

TAYLOR (*William-Randolph*), à Ann Arbor (Michigan).
CORSIN (Pierre-Marie, dit *Paul*), ☧, à Lille.
FOURNIER (*Paul*-Victor), à Poinson-les-Grancey (Haute-Marne).

### SECTION IX. — *Zoologie* (10).

BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ☧, à Paris.
POLICARD (*Albert*), C. ✱, ☧, à Paris.
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
DE BEER (Sir *Gavin* Rylands), ✱, à Londres.
ANCONA (*Umberto* D'), ☧, à Padoue (Italie).
BRIEN (*Paul* Louis Philippe), à Bruxelles.
POISSON (*Raymond*-Alfred), ✱, à Rennes.
BOSCHMA (*Hilbrand*), à Leiden (Pays-Bas).
HEIM DE BALSAC (*Henri*-Frédéric-Jules-Victor), ✱, à Lille.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

### SECTION X. — *Économie rurale* (10).

TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).
WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ✱, à Amiens.
MIÈGE (*Émile*), O. ✱, ☧, à Rabat (Maroc).
CURASSON (*Georges*-Maurice-Charles), O. ✱, à Poligny (Jura).
GAUSSEN (*Henri*-Marcel), O. ✱, à Toulouse.
LUNDEGÅRDH (*Henrik* Gunnar), à Penningby (Suède).
KÜHNHOLTZ-LORDAT (Marie-Ernest-Frédéric-*Georges*), O. ✱, ☧, à Montpellier.

### SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

HOLMGREN (*Israël*), C. ✱, à Ekerö (Suède).
REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ✱, à Tanger (Maroc).
ADRIAN (*Edgar Douglas*, Lord), ✱, à Cambridge (Angleterre).
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ✱, à Saint-Rambert-L'Ile-Barbe (Rhône).
HERMANN (*Henri*-Xavier), C. ✱, ☧, à Lyon.
GIRAUD (Raoul-*Gaston*), C. ✱, ☧, à Montpellier.
SANTY (*Paul*-Eugène), C. ✱, à Lyon.
BREMER (*Frédéric*), à Bruxelles.
VERNEJOUL (*Robert* DE), C. ✱, ☧, à Marseille.

**SECTION XII.** — *Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

MM.

WESTGREN (*Arne* Fredrik), à Stockholm.
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
TIMMERMANS (*Jean* Émile Charles), à Boitsfort (Belgique).
TISELIUS (*Arne* Wilhelm Kaurin), O. ✻, à Uppsala (Suède).
CASSINIS (*Gino*), à Milan (Italie).
ZERNIKE (*Frits*), O. ✻, à Groningen (Pays-Bas).
HEDVALL (Johan *Arvid*), à Göteborg (Suède).
STAUDINGER (*Hermann*), à Freiburg im Breisgau (Allemagne).
DHAR (*Nil Ratan*), à Allahabad (Inde).
.................................



# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

---

### SÉANCE DU MERCREDI 3 JANVIER 1962.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL PUIS DE M. ARNAUD DENJOY.

---

M. **Louis Hackspill**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1961.

*État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1962.*

*Comptes rendus des séances de l'Académie.* — Les tomes 248, 249, 250, 251 (1er et 2e semestres de 1959 et de 1960) sont parus avec leurs Tables et ont été mis en distribution.

Les Tables du Tome 252 (1er semestre de 1961) sont imprimées.

Les Tables du Tome 253 (2e semestre de 1961) sont en préparation.

Les fascicules hebdomadaires de 1961 ont paru régulièrement.

Le volume des Tables générales pour la période 1941-1955 (*Auteurs*) est à l'impression.

*Notices et discours.* — Le tome 4 est en préparation.

*Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août* 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

*Annuaire de l'Académie.* — L'Annuaire pour 1962 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

## *Membres décédés depuis le 1er janvier 1961.*

*Section de Géographie et Navigation.* — M. **Donatien Cot**, le 24 mars, à Fatouville, par Beuzeville, Eure.

*Section de Médecine et Chirurgie.* — M. **Georges Guillain**, le 29 juin, à Paris.

*Associés étrangers.* — M. **Jules Bordet**, le 6 avril, à Bruxelles.

— M. **Francesco Severi**, le 8 décembre, à Rome.

## *Membres élus depuis le 1er janvier 1961.*

*Section d'Astronomie.* — M. **André Lallemand**, le 20 mars, en remplacement de M. **Jules Baillaud**, décédé.

*Section de Géologie.* — M. **Camille Arambourg**, le 15 mai, en remplacement de M. **Paul Fallot**, décédé.

*Section de Médecine et Chirurgie.* — M. **Robert Debré**, le 27 février, en remplacement de M. **Charles Laubry**, décédé;

— M. **Henri Mondor**, le 13 novembre, en remplacement de M. **Louis Bazy**, décédé.

*Académiciens libres.* — M. **Pierre Lépine**, le 6 février, en remplacement de M. **Maurice de Broglie**, décédé;

— M. **Henri Moureu**, le 10 juin, en remplacement de M. **Albert Pérard**, décédé.

*Applications de la science à l'industrie.* — M. **Léon Velluz**, le 20 février, en remplacement de M. **Pierre Chevenard**, décédé.

## *Membres à remplacer.*

*Section de Géographie et Navigation.* — M. **Donatien Cot**, mort à Fatouville, par Beuzeville, Eure, le 24 mars 1961.

*Section de Médecine et Chirurgie.* — M. **Georges Guillain**, mort à Paris, le 29 juin 1961.

*Associés étrangers.* — Sir **Harold Spencer Jones**, mort à Londres, le 3 novembre 1960;

— M. **Jules Bordet**, mort à Bruxelles, le 6 avril 1961.

— M. **Francesco Severi**, mort à Rome, le 8 décembre 1961.

## *Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1961.*

*Pour la Section de Physique.* — M. **Émile Henriot**, le 1er février, à Boitsfort, Belgique.

*Pour la Section de Zoologie.* — M. **Paul Ancel**, le 27 janvier, à Paris.

## *Correspondants élus depuis le 1er janvier 1961.*

*Pour la Section de Géométrie.* — M. **Louis Antoine**, le 29 mai, à Rennes, en remplacement de M. **Henri Milloux**, élu Membre non résidant.

*Pour la Section d'Astronomie.* — M. **Jean Dufay**, le 24 avril, à Saint-Genis-Laval, Rhône, en remplacement de M. **Frederick Stratton**, décédé.

*Pour la Section de Chimie.* — M. **Marcel Prettre**, le 3 juillet, à Lyon, en remplacement de M. **Cecil Henry Desch**, décédé;

— M. **Stig Veibel**, le 13 novembre, à Copenhague, en remplacement de M. **Hilmar Johannes Backer**, décédé.

*Pour la Section de Zoologie.* — M. **Hilbrand Boschma**, le 29 mai, à Leiden, Pays-Bas, en remplacement de M. **Ross Granville Harrison**, décédé;

— M. **Henri Heim de Balsac**, le 29 mai, à Lille, en remplacement de M. **Constantin Davydoff**, décédé.

*Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie.* — M. **Nil Ratan Dhar**, le 27 novembre, à Allahabad, en remplacement de M. **Balthasar Van der Pol**, décédé.

## *Correspondants à remplacer.*

*Pour la Section de Géométrie.* — M. **Erhard Schmidt**, mort à Berlin-Steglitz, le 6 décembre 1959;

— M. **Waclaw Sierpinski**, élu Associé étranger le 5 décembre 1960.

*Pour la Section de Physique.* — M. **Émile Henriot**, mort à Boitsfort, Belgique, le 1er février 1961.

*Pour la Section de Géologie.* — M. **André Duparque**, mort à Lille, le 11 juin 1960.

*Pour la Section de Zoologie.* — M. **Paul Ancel**, mort à Paris, le 27 janvier 1961.

*Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie.* — M. **Marcel Dehalu**, mort à Liège, Belgique, le 15 juin 1960.

M. **Louis Hackspill**, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Me voici parvenu au terme de mon mandat. Ma tâche a été grandement facilitée par les conseils de Messieurs les Secrétaires perpétuels et aussi par vous tous, car nos séances se sont déroulées dans le calme et les discussions, qui sont la raison d'être des Comités secrets, ont toujours été empreintes de la plus parfaite courtoisie.

Ma principale préoccupation, durant l'année qui vient de s'écouler, a été de remplir, aussi scrupuleusement que cela m'était possible, les devoirs inhérents à la charge que vous m'aviez confiée. J'ai ainsi eu l'honneur de représenter l'Académie aux Cérémonies et galas auxquels j'étais convié en ma qualité de président.

Avant de céder la place à mon confrère Arnaud Denjoy, il me reste à vous remercier de la confiance que vous avez bien voulu me témoigner.

En prenant la présidence, M. **Arnaud Denjoy** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Mon rang d'ancienneté parmi vous m'ayant rendu apte à recevoir vos suffrages, votre bienveillance m'a élevé au grand honneur de vous présider durant l'année qui vient de commencer. Je vous en exprime mes sincères et profonds remercîments.

Assumant le devoir de parler en votre nom, je me fais immédiatement l'interprète de votre gratitude envers tous ceux qui vous ont bien servis l'an écoulé.

Souvent l'exemple de mon éminent prédécesseur M. Hackspill sera devant mes yeux, quand j'aurai à choisir entre les deux routes, l'une à suivre, l'autre à éviter. L'Académie doit à M. Hackspill l'honneur d'être chargée par le fondateur d'attribuer le grand prix annuel international Charles-Léopold Mayer.

Les tâches de l'Académie s'accomplissent sous la conduite vigilante et zêlée de nos Secrétaires perpétuels. Vous ne leur mesurez pas votre reconnaissance.

Notre Secrétaire administratif, Mme Gauja, et son mari à qui elle avait succédé il y a douze ans, devaient nous quitter après quarante-sept ans de précieux services. Il est sursis à cette retraite. Vous vous en réjouissez.

Le développement persistant des *Comptes rendus* de nos séances demande aux secrétaires de la rédaction, MM. Gérard Petiau et Didier Bertrand, un effort croissant dont ils s'acquittent à leur louange. Je dirai encore tout notre gré au personnel dont nous recevons le concours.

Je remercie les journalistes assidus à nos séances et par qui le public est informé de nos travaux.

J'aurai près de moi, pour me seconder, en attendant de lui céder cette place, M. Heim. Il fut de ceux qui ne supportèrent pas l'idée de tomber sous le joug d'une nation, peut-être dans sa moyenne plus intelligente que la nôtre, mais refusant de reconnaître chez nous la valeur d'une élite balançant la sienne, et résolue à confiner notre population aux activités et emplois subalternes. Dans les camps de la déportation, notre confrère vit maintes fois la mort desserrer son étreinte au moment où il paraissait irrémédiablement voué à la subir. Avec M. Heim la Résistance martyre entre au Bureau de l'Académie.

* * *

Je vous demanderai maintenant la permission d'examiner avec vous les problèmes généraux se posant à notre Compagnie, en raison de sa position dans l'État et devant l'opinion des savants.

Au début de l'automne, quand je songeai pour la première fois à ce discours, je me proposai d'exprimer combien les dispositions, financières ou autres, du gouvernement à l'égard de l'Académie me causaient d'aigreur. Dernièrement, des nouvelles plus favorables nous sont venues. Je saluerai avec plaisir ce changement.

## I.

Le Gouvernement octroie à notre secrétaire administratif un traitement de début de 600 NF par mois. Notre Secrétariat comprend, outre deux agents manuels, six employés de bureau, parmi eux un archiviste mieux rétribué que son chef. La tâche est lourde. En dehors des besognes mineures, préparation des séances, publiques, secrètes, et d'innombrables commissions de prix ou autres, notre Secrétariat expédie une abondante correspondance avec toutes les institutions scientifiques du monde.

Il collabore surtout aux *Comptes Rendus* de nos séances hebdomadaires. Ces fascicules, dépassant en moyenne 150 pages in-quarto, et tirés à 3 000 exemplaires, sont presque uniquement constitués par les Communications ou Notes, entendues ou reçues en séance. Ils paraissent dans les dix jours, offrant aux auteurs une prise de priorité en un temps d'une brièveté sans exemple (félicitons et remercions la Maison Gauthier-Villars

de ce tour de force permanent). N'admettant que les textes français, nos *Comptes Rendus* servent la défense de notre langue dans le monde savant. De ces 8 000 pages annuelles comprenant plusieurs milliers d'articles, le Secrétariat dresse les tables semestrielles, par matières et par auteurs. Tous les quinze ans une table générale groupe les tables intermédiaires. En 1961, le Gouvernement s'étant montré plus généreux pour nous, la table de 1940 à 1955, en instance depuis six ans, a pu être établie.

Le Secrétariat tient dans un ordre admirable trois siècles d'archives, en permanence consultées par les historiens. La forme actuelle de nos *Comptes rendus* date de 1835. De l'origine à 1835, Communications et rapports des discussions étaient consignés dans les procès-verbaux manuscrits des séances. Leur mise en volumes imprimés fut de 1905 à 1920 réalisée, non sans beaucoup d'erreurs de copie, pour la période limitée à 1796-1835. La préparation de leurs tables générales entreprise en 1923 est achevée. Les procès-verbaux de l'ancienne Académie, entre 1666 et 1793, forment 110 volumes. Le Secrétariat entreprend leur édition imprimée. Les crédits actuels ne permettront pas de publier plus de deux volumes par an. On conçoit l'intérêt philosophique de pouvoir suivre au jour le jour, de Pascal et Mersenne à Lavoisier, l'élaboration progressive des notions et principes fondamentaux situés à l'origine de la science moderne. Si parler de la grandeur française n'est pas déjà périmé, produire ces preuves de notre éclat dans les sciences aux XVII^e^ et XVIII^e^ siècles soutiendrait une légitime prétention. Le Gouvernement devrait aider davantage cette œuvre.

Le travail et les responsabilités de notre Secrétariat sont, je pense, plus considérables que ceux des autres secrétariats de l'Institut. Mais on est entêté sur cette idée que le chef de ce service ne doit pas être mieux payé que les autres secrétaires. L'impossibilité de trouver un successeur à M^me^ Gauja n'a rien d'étonnant.

Pour la publication des *Comptes rendus*, nous devons être pourvus suffisamment de fonds autonomes.

J'ajouterai que toutes les Académies, sauf la nôtre, donnent gratuitement aux auteurs 30, 40, 50 tirés à part de leurs articles. Pour payer les leurs chez nous, les étrangers se heurtent aux réglementations des changes. Ils renoncent donc à nous réserver la primeur de leurs découvertes. Nous devons nous conformer à l'usage universel. Le montant complémentaire dont nous aurions besoin équivaut à quelque dix-millièmes de la masse des crédits alloués au C. N. R. S. L'octroi de cette somme mettrait fin à nos difficultés. Les grands services que nous sommes heureux de rendre au C. N. R. S. cesseraient de nous coûter des soucis proportionnés.

*
* *

Quand nous répondons à l'invitation de nous faire représenter à des commémorations scientifiques, nos secrétaires perpétuels doivent mendier à une administration les billets de transport et frais de route de nos

délégués. Nous devrions avoir notre budget de représentation. Comme les Académies étrangères, nous fêterions les mémoires séculaires de nos glorieux prédécesseurs, et nous accompagnerions ces solennités de colloques sur des sujets rappelant leurs travaux.

Les principes de lésinerie à l'égard du grand service national que nous sommes devraient être définitivement reniés.

La Convention avait souhaité seconder les membres de l'Institut, obligés par leur rang social. Avant 1914 nos aînés recevaient une mensualité de 125 f, ayant le pouvoir d'achat d'environ 400 NF à ce jour. L'indemnité restait fixée en 1961 à 100 NF par mois. La pensée de la Convention était bien oubliée. Une intervention favorable s'est produite et le Gouvernement l'a agréée. Nous lui en donnons acte bien volontiers.

* * *

Le Gouvernement, ne nous choyant pas de faveurs financières, ne nous a pas considéré plus généreusement par d'autres points de vue. On a le sentiment de son embarras quand il s'agit de constituer un de ces comités suprêmes appelés à diriger l'effort scientifique français. Où chercher les hommes aptes à jouer le rôle attendu ? Difficile, laborieux problème. Mais si l'on retourne la question : où ne les trouvera-t-on pas ? la réponse est immédiate : à l'Académie des sciences.

Cette conclusion étonnerait maints étrangers. Car beaucoup d'entre vous font respecter la France par la quintélite des autres nations. Je ne commettrai pas la grossière erreur d'ajouter : il y a au moins eux. Je dirai : il y a déjà eux.

Il est bien dommage que les Soviets, dès la fin de la première guerre mondiale, n'aient point partagé, au sujet de la science et des savants, les idées dont se sont délectés nos gouvernants. Si Moscou avait conçu et traité son Académie des Sciences comme la nôtre a été conçue et traitée par nos dirigeants, ces derniers ignoreraient bien des soucis dont ils sont aujourd'hui incommodés.

Dans le reste de l'Europe, les savants, même les mathématiciens, sont hautement estimés, quand il s'en trouve. Ici l'enseignement secondaire, de lettres surtout, et suprasecondaire, éloigne d'eux. Un genre désinvolte et cavalier est de mise envers notre Académie. Un confrère, de celle qui règne sur les autres, avait donné naguère l'exemple de nous tourner en dérision (celui même qui, un discours solennel nous en fit la citation, s'imaginant chargé de créer la ville idéale, n'oubliait pas, pour le charme, d'édifier dans la cité nouvelle les vieux quartiers).

Le savant, paraît-il, ne serait pas du goût national.

Si le meuble, solide et de bonne essence, manque un peu de fini, l'enchantement en élira un autre, ravissant l'œil et cachant sous un brillant placage un bois de basse qualité.

Savoir ce que les autres ont dit ou fait de remarquable ou d'admirable : chez nous vaut titre nul et nous accable de modestie, ailleurs fonde le rang et grise la vanité.

Au royaume du perroquet intelligent, du perroquet qui comprend tout ce qu'il répète, on ne voit pas quel mérite d'être le premier à penser, puis à soumettre par l'écrit à l'opinion universelle, une vérité dont les autres, en foule parfois, saisissent sans grand peine et expliquent le sens, quand une fois elle est découverte.

L'homme descend du singe, nous assure-t-on. Pour certains de nos frères d'espèce la descente est à peine commencée. On en est encore aux préparatifs.

## II.

Mais trêve à ces vétilles, à ces futiles sujets de récrimination dont nous devons sourire. Venons-en au débat sérieux, aux doléances à ne pas négliger.

Nous sommes tous de purs, d'inflexibles cartésiens. Dès lors pour chacun de nous, l'opinion d'autrui est comme nulle et non avenue. Les éloges ne nous touchent pas. Ils ne nous apprennent rien que nous ne sachions déjà. Car nos jugements ont été passés aux cribles sévères de l'évidence et de la clarté. Nous ne fermons pas totalement l'oreille aux critiques. Peut-être nous est-il échappé que la difficulté n'était pas divisée en autant de parties qu'il était nécessaire pour la bien résoudre. Ou bien, faute d'avoir compté un cas, d'ailleurs insignifiant, nous sommes-nous arrêtés à un dénombrement incomplet.

Cependant la voix des savants français demandant la réforme de l'Académie, et plusieurs sont parmi nous, se fait de jour en jour plus forte, et je pense que nous devons nous décider à l'entendre.

Cette voix nous dit : « Depuis 1816, donc après 146 ans, l'Académie n'a pas sensiblement modifié sa structure. Ignorant l'immense développement des mathématiques, de la physique, de la chimie, leur ramification en puissantes branches distinctes, et surtout la naissance entre temps et le prodigieux essor des sciences biologiques, votre Compagnie a conservé la liste des sciences donnant leur nom à vos onze sections spécialisées, et en outre l'absurde égalité du nombre six des sièges attribués indifféremment à toutes, indépendamment de l'importance et de l'activité des disciplines les désignant. »

« D'autre part, l'heureuse longévité de vos membres, titulaires viagers de leurs sièges, retarde exagérément et souvent écarte définitivement l'entrée dans vos rangs de savants parisiens, d'un prestige international, dont les talents vous auraient servis, et que vous ignorez s'ils n'ont pas franchi victorieusement le seuil de l'élection. Par contre, vous accordez votre hommage à des correspondants provinciaux de mérite honorable, mais en général moindre. »

On nous enseigne des remèdes : « Augmentez le nombre de vos membres et appelez-en de jeunes à suppléer les plus âgés ». Et nos détracteurs ajoutent : « Ou bien l'Académie ne ressent pas la nécessité de sa refonte, ou bien, reconnaissant l'urgence d'y procéder, elle ne parvient pas à résoudre cette difficulté ».

Si chaque année transmet à la suivante ce même problème intact, nous démontrons en mathématiques que la suite indéfinie des millésimes se déroulera sans que la question ait jamais été ni résolue ni même abordée. Nous devons secouer cette inertie dangereuse pour nous. Avec les savants parisiens de haut rang, justement attristés, découragés, aigris, d'être repoussés, puis ignorés de nous, l'opinion forme une contre-académie dont les titres desservent la nôtre. Et c'est pourquoi j'ai cru devoir vous soumettre un projet susceptible d'offrir une base à votre étude.

*
* *

Quant au renouvellement des cadres où nous avons à répartir nos 82 membres résidants (ils pourraient être 84) non industriels, nous devons satisfaire ce vœu.

Quant au nombre et aux conditions d'âge de nos membres, notre liberté de nous réformer n'est pas entière. Nous sommes partie intégrante d'un corps, l'Institut de France, dont les organes doivent maintenir leur homogénéité par l'observation de règles communes. Mais la subordination aux principes où l'Institut trouve son fondement n'est pas toute à notre désavantage. Feuilletons une histoire que vous connaissez bien.

Le 25 octobre 1795 un décret de la Convention crée un Institut national pour y réunir les citoyens les plus distingués dans les sciences, les belles-lettres et les arts. Trois classes égales en nombre divisent l'Institut. La première, dite « des sciences » a pour vœu l'étude de la nature physique. Les deux autres concernent l'homme, l'une dans les témoignages de son âme secrète, individuelle, l'autre dans les formes, les lois, les événements de sa vie sociale.

Notre costume fut aussitôt fixé. La plupart des hommes éminents de ce pays ont souhaité le revêtir, tandis que d'autres, moins assurés de leurs titres à l'obtenir, affichaient leur dédain pour cet habit vert :

vert comme les raisins dont le renard fait fi.

On nous arma d'une épée en nous intimant de placer nos contradicteurs face au dilemme : ou nous donner raison ou nous en rendre.

Notre glorieux confrère de jadis, Napoléon Bonaparte, accusa le faste de nos solennités par l'éclat des honneurs militaires, nous conférant la suprématie du prestige sur les Académies étrangères, qui tiennent modestement, dans un style effacé, timidement, leurs conciliabules, quasi furtivement sans tambour ni trompette.

Au nez de la Restauration ce nom de « classes » puait le sans-culotte, l'image s'excuse devant vous. Le régime avait la nostalgie des anciennes Académies, poudrées, à perruques, jabots et dentelles. Nous étions la première classe. Nous devînmes la troisième Académie.

Cependant, si chacune des cinq se réclame de ses ascendances propres, la commune célébration annuelle montre que nos quatre sœurs datent leur agrégation à l'Institut, non d'un décret royal de 1816 ou 1832, mais de celui de la Convention comme nous-mêmes. Dès lors, l'Institut peut-il désobéir à la pensée de ceux en qui unanimement il reconnaît ses fondateurs ?

Comment, après les vingt années initiales, les membres des deux dernières classes se trouvèrent-ils dispersés, éparpillés, entre les quatre autres Académies, nous n'avons pas à nous en enquérir. Le certain est qu'ayant englobé la totalité de la première classe, nous avons prolongé celle-ci par continuité ininterrompue. Nous sommes restés identiques à elle. Or, dans la décision des créateurs de l'Institut, nous n'étions pas le cinquième de ce corps, mais le TIERS. Notre Académie en vaut numériquement deux des quatre autres.

Chacune de ces quatre compte 40 membres statutaires, l'un d'eux étant directeur ou secrétaire perpétuel, les deux dernières (Beaux-arts et Sciences morales) classant leurs membres par spécialité. Les mêmes, jointes à celle des Inscriptions, possèdent en tout 35 membres libres.

Nous avons droit à 80 membres statutaires, dont 78 classés, si nous comptons dans les 80 nos deux secrétaires perpétuels et ensuite aux deux tiers de 35, c'est-à-dire à 23 ou mieux 24 membres complémentaires à spécialités non conditionnées, en tout à 103 ou mieux 104 membres. Actuellement, de la dernière sorte nous avons dix membres libres, 12 non résidents, six industriels, contre 66 classés et deux secrétaires perpétuels. En tout 96 membres, soit 7 à 8 de moins que notre droit.

Je proposerai de classer les 10 membres libres, ce qui nous donnera 76 classés et deux secrétaires perpétuels. Nous avons donc droit à deux membres classés de plus, à quatre si nos secrétaires perpétuels nous autorisaient à les regarder comme n'étant pas de spécialité spécifiée. Et il restera soit cinq, soit trois sièges (mieux, soit six, soit quatre) pour éveiller l'appétit des non résidents et des industriels.

Ajouterai-je que, si les mandataires de la Convention revenaient à la vie aujourd'hui, avec la confirmation de leurs pouvoirs, frappés par l'extension, inimaginable il y a un siècle et demi, du champ d'études et de découvertes actuellement embrassé par nos sciences, ce n'est pas à deux Académies qu'ils égaleraient la nôtre, mais à trois, avec 120 membres classés et 35 non conditionnés, sinon à quatre. Nous serions non pas le tiers, mais les 4/7, sinon la moitié de l'Institut. Contentons-nous d'exiger nos sept ou huit nouveaux sièges, et constatons qu'avec cet accroissement nous ne pouvons pas couvrir la totalité des disciplines autonomes en lesquelles se sont morcelées les sciences principales.

Je compterai pour atteindre ce résultat sur la création de nombreux correspondants parisiens. J'exposerai cela plus loin.

*
* *

On proteste contre le maintien sur leurs sièges des académiciens âgés.

A 70 ans le membre de l'Académie d'Amsterdam reçoit le qualificatif de « reposant ». Comme auparavant et à sa volonté, il participe aux travaux de l'Académie. Mais il est en surnombre et il a cédé à un successeur déjà élu sa voix délibérative.

Depuis un siècle, soit pour se créer, soit pour se réformer, les Académies étrangères ont eu à discuter les problèmes dont je vous entretiens. Pas plus pour les imiter docilement que pour prendre systématiquement le contre-pied de leurs solutions, on peut s'informer de ces dernières.

Aux Lincei les sections ajoutent à leur titre les mots « et applications ». La science pure s'adjoint à l'occasion un de ses brillants utilisateurs. Nous préférons, je crois, maintenir distincts les deux visages de la connaissance.

En 1955, quand plusieurs d'entre nous firent partie d'un groupe invité par l'Académie de l'U. R. S. S., nous apprîmes que celle-ci, avec 160 membres, comptait 300 correspondants, la plupart moscovites. Cette proportion peut nous donner sujet à réfléchir. Toujours approximativement, 30 000 collaborateurs, dont 10 000 savants et chercheurs, 20 000 aides techniques, répartis en 60 instituts, complétaient l'organisation.

A Rome et à Moscou le siège d'académicien est viager.

Une limite d'âge, où chacun de nous cesserait d'être acteur dans les débats pour devenir simple témoin, et où son siège serait pourvu d'un nouveau titulaire, une telle règle est fondamentalement opposée aux principes de l'Institut. Nous sommes académiciens à vie. Nous le demeurons jusqu'au jour où, par l'effet de notre mort physique, nous sommes admis à faire valoir nos droits à l'immortalité. En style d'administration publique, ainsi devrait-il être dit.

Mais l'idée de donner des suppléants aux associés âgés peut être reprise avec les correspondants. Je le dirai plus loin.

*
* *

Le problème reste donc ainsi posé devant nous : En toute généralité, sans égard à l'actuelle réunion de personnalités composant l'Académie, comment répartir 78 sièges en sections désignées par les noms des disciplines principales, de façon à réaliser une représentation fidèle de la science française à ce jour ?

L'absurde règle de l'égalité du nombre des membres pour toutes les sections ne jouerait pas. L'Académie des Beaux-Arts donne 14 sièges à la peinture et 4 à la gravure.

Je souhaiterais que chaque section reçût une appellation aussi brève que possible; un règlement adopté par l'Académie préciserait les frontières de chaque ressort, levant l'indétermination sur le rattachement de certaines disciplines.

Par exemple, le titre « mécanique » embrasserait non seulement l'hydro- et l'aérodynamique, les mécaniques ondulatoire et quantique, mais aussi les théories physiques, la résistance des matériaux.

Comme exemple de section à changer de nom, je prends la première de notre tableau. Depuis la fin du dernier siècle personne ne songerait à qualifier de « géomètre » un algébriste, un analyste. Cette appellation relève du vieux folklore des mathématiciens. La section doit prendre pour titre « Mathématiques » et emprunter à la Mécanique un analyste de notoriété universelle.

Par « Physique de la terre » on entendrait l'association : géographie, géodésie, géophysique. « Géosciences », mot pas plus hybride que « francophile », joindrait la physique de la terre à la géologie, souvent rattachée à la physique.

Une section inscrite dans l'Institut primitif à la classe des sciences morales et politiques, et qui fut l'une des plus glorieuses au temps de l'exploration maritime de notre planète, devrait se fondre dans deux autres. Trois de ses membres iraient à la Mécanique, les trois autres à la sous-section « Physique de la terre » où les rejoindraient deux confrères venant de l'Astronomie.

A chaque section on attribuerait statutairement un nombre théorique de sièges. Pour fixer celui-ci on tiendrait compte de la présence dans la région parisienne d'hommes éminents permettant d'assurer le recrutement de chaque spécialité.

Comme vous le savez, en vertu d'un accord inspiré par Claude Bernard, l'actuelle section de médecine et de chirurgie répartit ainsi les six sièges : deux aux cliniciens, deux aux chirurgiens, deux aux physiologues. Sur cet exemple, on pourrait décider un partage conventionnel analogue pour les sections composites. Des sections numériquement fortes donnent plus de valeur à l'ordre où elles présentent les candidats lors d'une vacance.

Les membres actuels se distribueraient selon leurs affinités personnelles entre les nouvelles sections. De ce fait, parmi celles-ci, les unes n'auraient pas leur compte statutaire d'occupants, d'autres en auraient un excédent. Quand dans l'une de ces dernières une vacance se produira, la section perdra le siège, qui sera dévolu à la section présentant le plus de vides, et subsidiairement à celle où la dernière élection a été la plus ancienne.

Je suggérerais, pour la Division des sciences mathématiques et physiques, les sections et leurs nombres de sièges suivants : Mathématiques, 9; Mécanique, 9; Astronomie et Géosciences, 12 par 4, 3 et 5; Physique, 10. En tout 40 sièges sur 78, réalisant un certain équilibre entre les deux

Divisions. La seconde, débarrassée de la Géologie, deviendrait celle des Sciences chimiques et biologiques.

L'Économie rurale, dont on n'a jamais pu harmoniser la composition avec son nom, se disperserait en un chimiste et cinq biologistes.

Avant 1951 les membres libres formaient une catégorie mineure en droits. Elle accueillait soit des personnalités étrangères à la science (surtout à l'origine), mais l'ayant servie par une générosité de mécènes ou par leur crédit dans l'État, soit des hommes dont le mérite estimable n'aurait pas justifié l'élection au titulariat, soit enfin des savants dont la présence n'était tributaire d'aucune section déterminée, cas dont la réforme envisagée doit pour assez longtemps écarter l'hypothèse.

Aujourd'hui les droits académiques des membres libres sont les mêmes que ceux des membres classés. D'autre part, les uns et les autres étant pris en général, les premiers ne le cèdent en rien aux seconds pour l'importance des travaux scientifiques. Les seuls savants de caractère particulier se rencontrant encore dans cette section ou s'étant montrés désireux d'y entrer présentent ces traits distinctifs : Ayant volontairement arrêté une brillante carrière encore riche de promesses, ils ont secoué les chaînes de l'étude spéculative et choisi la liberté sous l'une de ces formes : ou bien la direction d'une administration publique où l'apport de leurs connaissances et de leurs méthodes scientifiques imprima de fructueux progrès, ou bien désormais la dévotion de leur pensée aux principes, à la philosophie, à l'histoire de la science auparavant cultivée par eux. Il sera toujours loisible aux sections qualifiées de s'ouvrir à des esprits de cette sorte. Mais la disparition de la section des membres libres paraît s'imposer. Deux d'entre eux iraient à la physique, quatre à la chimie, quatre sont biologistes.

Pour le partage de la seconde Division, j'émets cette suggestion. On donnerait dix sièges à la Chimie, et l'on réunirait en une conférence de biologistes les sections de botanique, zoologie, médecine et chirurgie, avec cinq membres de l'Économie rurale et quatre libres (ces neuf derniers pouvant déjà former une section de biologie générale immédiatement), pour les inviter à résoudre eux-mêmes ce problème :

Comment répartir théoriquement en trois ou quatre sections, sous des noms à trouver de : biologie, microbiologie, physiologie, pathologie, etc., 28 représentants de toutes les principales branches de la biologie, végétale, animale, humaine ?

L'Académie doit, j'en affirme à nouveau l'évidence, réformer le classement de ses membres résidents, pour offrir aux savants parisiens un éventail de sections dont la qualification et l'ampleur d'accès soient en rapport direct avec la nature actuelle et l'importance des spécialités représentées autour de nous. Je pense avoir montré, jusqu'au détail utile, la possibilité d'atteindre ce but. Je souhaiterais que l'Académie, se ralliant

au principe de se réformer, trouvât dans cette première partie de mon projet sa base d'étude.

Incidemment, j'ajoute au sujet des sections non spécialisées de l'Académie, associés étrangers, non résidents, industriels, cette brève remarque. La compétition s'y joue entre candidats, mathématiciens, chimistes, électroniciens, métallurgistes, biologistes, physiciens, etc. dont les travaux ne se prêtent à aucune comparaison de leurs mérites. Quand les titres, également de premier ordre, semblent s'équilibrer, la tentation naît d'offrir son suffrage à la spécialité, sinon d'écouter l'esprit de corps, à l'esprit de tête fatal. On réduirait ces inconvénients en partageant à égalité, sinon officiellement, du moins en règle convenue, ces trois sections entre les deux Divisions de l'Académie.

* * *

Si les règles de l'Institut limitent le nombre et imposent le droit viager de nos membres, du côté des correspondants notre liberté est entière, et nous devons en profiter. Par le concours de ces associés, nous pouvons obtenir une représentation active suffisante des principales branches où se ramifient les sciences générales. Avec eux nous donnerons à l'âge sa suppléance. Nous rejetterons naturellement l'absurde principe de l'égalité, pour toutes les sections, du nombre dix de leurs correspondants, étrangers et nationaux confondus.

Par une disposition profondément préjudiciable à l'Académie, jusqu'à présent les correspondants sont soumis à la vieille règle de résider hors des trois départements, Seine, Seine-et-Oise, Seine-et-Marne, environnant Paris. La condition posée en 1816 signifiait que, pour être correspondant, il fallait ne pas pouvoir se rendre en moins d'une demi-journée aux séances de l'Académie. Aujourd'hui cette exigence éliminerait la moitié de la planète. Cette interdiction empêcha l'Académie de s'adjoindre des savants illustres, venus habiter Paris par le succès de leur carrière, et dont la collaboration lui eût rendu d'inestimables services. Elle entendait ignorer indéfiniment des hommes ayant parfois manqué par un seul suffrage de siéger parmi ses membres, et ses annuaires témoignaient officiellement son estime à des provinciaux à demi-obscurs.

Émile Borel, appelé à Paris à l'âge de 26 ans, dut attendre encore vingt-cinq ans son élection en Géométrie. Pendant cette période, malgré sa célébrité universelle dans le monde mathématique, il demeura inconnu de l'Académie. Elle l'aurait durant tout ce temps, sans grand effet d'ailleurs, honoré si, pour des raisons d'intérêts, la direction d'une industrie par exemple, il fût resté à Toulouse.

Le plus choquant est encore ceci : Un correspondant venant se fixer à Paris ne perd pas son titre. En lui donnant à choisir entre une nomination parisienne et l'abandon de sa qualité de correspondant, on l'aurait peut-être

décidé à refuser la première. Le dépeuplement de la province en gens de mérite, subissant l'attrait de Paris, était un grand souci pour les personnalités responsables de l'enseignement supérieur.

Je propose donc d'abolir toute condition de domicile pour les correspondants. Toutefois, nous formerions, pour chaque section, trois listes distinctes de correspondants : les étrangers, les nationaux résidents, les nationaux non résidents. La frontière entre les deux zones de résidence et de non résidence devrait être fixée. Elle est encore indéterminée pour les membres de l'Académie.

Les prérogatives des correspondants sont, je le rappelle, les suivantes : Ils peuvent à nos séances donner des exposés oraux. Ils disposent aux *Comptes Rendus* de quatre pages pour leurs Notes, et ont le droit d'en transmettre d'autres.

Avec les correspondants nationaux (et non pas les étrangers) la limite d'âge s'introduirait. Ils seraient honoraires à 65 (ou 70) ans; leur place deviendrait vacante, mais ils garderaient toutes leurs prérogatives. Dès l'entrée en vigueur de la règle, son application serait immédiate pour les correspondants en exercice. Pour les nouveaux on la différerait de deux ans, pendant lesquels on nommerait correspondants les savants ayant dépassé la limite d'âge ou s'en approchant, et que l'Académie voudrait lier à elle. Au terme des deux années, nulle exception ne serait admise.

Si cette partie de mon projet vient à être adoptée, quels avantages peut-on espérer de la création d'un grand nombre de correspondants parisiens ?

D'abord de nombreux domaines, souvent nettement séparés, composant par leur ensemble une science globalement dénommée, pourront chacun être représenté par leur spécialiste le plus attitré.

Contrôlées et cautionnées, les Notes des *Comptes Rendus* gagneront en valeur scientifique, si elles perdent en facilité d'accueil.

Ces correspondants résidents, faisant tous travailler des chercheurs, nous transmettront des communications d'estimable substance Ils nous feront part ici oralement de leurs dernières découvertes. L'activité et l'intérêt de nos séances en profiteront. Peut-être le désir de se faire entendre se répandra-t-il parmi eux au point de nous contraindre à borner la durée de leurs exposés, dont les *Comptes Rendus* assureraient la publication intégrale.

Quand une vacance se produirait parmi nous, l'audition en comité secret des correspondants candidats pourrait remplacer les visites, pour la plus grande économie de temps et de dérangement, à leur bénéfice et au nôtre.

Si cette foule d'associés prenait goût à se montrer à nos séances, la courtoise discrétion de ces hôtes ne nous chasserait pas de nos places. Élus à des sièges dont le sens n'est pas purement figuré, les membres

de l'Académie ont sans conteste le droit, et particulièrement en cas d'affluence le privilège de s'asseoir matériellement.

Il nous faudrait une vaste salle de séances. Je la vois ainsi : Pour porter nos sièges, des gradins en hémicycle larges comme des allées, facilitant les petits groupements pour nos précieux entretiens particuliers; au-delà, de nombreuses banquettes circulaires, et le haut divisé en salles rayonnantes. Contre la face est de l'Institut se trouve un bloc d'immeubles dont l'expropriation nous donnerait l'emplacement, de plain pied avec l'étage où nous sommes, d'une très grande pièce rectangulaire, dont la façade nord, largement vitrée, regarderait le Louvre et porterait le diamètre de nos gradins.

Comment proposerais-je de constituer ce corps de correspondants ?

Chaque section établiera ses trois listes particulières. Si elle est intérieurement cloisonnée, chacune des disciplines distinctes qu'elle réunit délibérera séparément. Le tout sera soumis à l'examen et à l'approbation de l'Académie.

Évidemment les correspondants actuels garderont leur titre. S'ils sont nationaux et âgés, ils passeront automatiquement dans l'honorariat.

Pour les correspondants étrangers, leur nombre dépendra des entreprises internationales où est engagée la section, ou le fragment de section, comme c'est par exemple le cas pour l'Astronomie, la Géodésie.

Dans l'ensemble, le nombre des correspondants parisiens pourrait égaler celui des membres. Mais qu'il s'agisse ou non des résidents, ces nombres ne seraient pas en rapport direct nécessaire avec celui des membres de la section. Ces derniers devront avoir pour pensée constante de ne pas compromettre la qualité, le niveau du titre de correspondant par un trop large accès offert aux postulants éventuels. Cependant une place de correspondant pourrait, à propos d'une élection de membre, être attribuée, fût-ce en surnombre, au candidat non élu, mais présenté en première ligne par la section ou honoré par 40 pour cent des voix de l'Académie.

Le niveau, la difficulté d'accès d'une Compagnie savante sont jugés par le public non d'après ses membres les plus éminents, dont elle n'aurait pu hors scandale écarter les candidatures, mais sur l'exemple des moins favorablement renommés.

Si la partialité ou l'amitié poussaient un académicien à faire aboutir une candidature de valeur inférieure, il déprécierait à son propre détriment le titre dont il est fier. Cette observation est sans objet dans notre Académie, où chacun réserve son suffrage au seul mérite et où d'ailleurs les confrères de la section ne manqueraient pas de tempérer par la sérénité de la raison les effervescences du cœur et les bouillonnements de l'humeur.

Si, comme je voudrais l'espérer, le principe de sa réforme et les idées essentielles que je lui soumets sont adoptées par l'Académie, j'ajouterai que les moins âgés d'entre nous sont les plus intéressés à l'organisation

future de notre Compagnie. Ils bénéficieront de ses avantages et pâtiront de ses inconvénients. Leur avis a donc droit à l'audience la plus attentive. Le privilège des moins jeunes est de voir avec plus de recul la voie où s'engagera l'avenir de notre Compagnie. Ils sont les sages, les modérateurs. Ils ne seront certainement pas l'obstacle.

Mes chers confrères, à notre époque les genres nous pressent de les renouveler. J'ai cru entendre cet appel venant du discours que votre président vous doit à son installation. Si mon initiative vous a déplu, vous m'absoudrez, je vous le demande, sur l'honnêteté de mon intention.

## CORRESPONDANCE.

Mme **Roger Van Campo**; MM. **Jean Berger**, **Bertrand Giraud** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

L'**Organisation internationale de recherche sur le cerveau** (**I. B. R. O.**) et l'**Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture** (**U. N. E. S. C. O.**) invitent l'Académie à participer à la mise en œuvre d'un programme international de bourses dans le domaine des sciences fondamentales en rapport avec les recherches sur le cerveau.

L'Académie est informée de la réunion à Vienne, Autriche, du 27 au 30 mai 1962, du **Troisième Congrès international de la Fédération internationale d'hygiène et de médecine préventive.**

Le Président du **10e Pacific science Congress** adresse le rapport de ce Congrès qui a eu lieu à Honolulu, Hawaï, du 21 août au 6 septembre 1961.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 13 mars 1961 et enregistré sous le no 14.193, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de physique.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Léon Velluz** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage faisant partie d'une collection qu'il dirige et qui est intitulé : *Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application*, volume IX. Préface de M. **Charles Dufraisse.**

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Pierre Pruvost** : Travaux et mémoires de l'Institut des Hautes études de l'Amérique latine. VI. *Géologie générale et régionale de la République d'Haïti*, par Jacques Butterlin;

— par M. **Maurice Lemoigne** : 1° *Traité d'œnologie*, par Jean Ribéreau-Gayon et Émile Peynaud, Tomes I et II; 2° *Analyse et contrôle des vins*, par les mêmes.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° « Que sais-je ? ». Le point des connaissances actuelles. N° 940. *Les éclipses*, par Paul Couderc.

2° *L'Amiral Georges Durand-Viel* (1875-1959), par André Gougenheim.

3° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude des fluorures intermédiaires d'uranium*, par Nguyen-Hoang-Nghi (Thèse, Lyon).

4° Id. *Contribution à l'étude de la diffusion inélastique des neutrons de 1 à 5 MeV*, par Mme Dolly Abramson, née Szteinsznaider (Thèse, Paris).

5° Mémoires du Bureau de recherches géologiques et minières. N° 4. *Colloque sur le Lias français* (Texte et Planches annexes). Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des Départements. Chambéry, 1960. Section des sciences. Sous-section de géologie.

6° *Ciba foundation symposium on renal biopsy. Clinical and pathological signifiance.*

7° Condon lectures. Oregon State system of higher education. *Chemical evolution*, by Melvin Calvin.

8° *Report on the activities of the Danish atomic energy commission for the period from* 1 *april* 1960 *to* 31 *march* 1961.

9° *The National Museum of Canada*, 1910 *to* 1960, by Loris S. Russell.

10° Jean Pelseneer. *Un faux problème : La responsabilité sociale du savant.*

11° *Agriculture and land use in Ghana.* Edited by J. Brian Wills.

## DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

à la séance solennelle publique que tiendra l'**Académie des sciences, belles-lettres et arts de Clermont-Ferrand**, le 4 juin 1962, à l'occasion de la commémoration du tricentenaire de la mort de **Blaise Pascal** : M. **Jean-Jacques Trillat**;

à l'**International symposium of the molecular structure and spectroscopy**, qui aura lieu à Tokyo, en septembre 1962, sous les auspices de l'Union internationale de chimie pure et appliquée : M. **Jean Lecomte**.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Étude par analogie électrique des oscillations du plan d'eau dans deux cheminées d'équilibre installées sur le même canal d'amenée.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jean Piquemal.**

Exposé de la méthode analogique et comparaison des résultats obtenus à ceux de l'étude théorique.

Dans des travaux antérieurs, l'un de nous a étudié les oscillations de l'eau dans deux cheminées d'équilibre installées sur le même canal d'amenée (1). Avec les notations de la figure 1, il a établi les équations différentielles du mouvement de l'eau en l'absence de toute perte de charge; elles s'écrivent :

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{L_2}{gf_2}\dfrac{dQ_2}{dt}+Z_2=0, \\ \dfrac{L_1}{gf_1}\dfrac{dQ_1}{dt}+Z_1-Z_2=0, \\ Q_2=F_2\dfrac{dZ_2}{dt}+Q_1, \\ Q_1=F_1\dfrac{dZ_1}{dt}+Q. \end{cases}$$

Il est possible à partir de la solution analytique de ce système de tracer la courbe de la variation, en fonction du temps, du plan d'eau dans les deux cheminées d'équilibre.

Pour une installation correspondant aux données suivantes :

$$L_1=1425\text{ m},\qquad f_1=9,62\text{ m}^2,\qquad F_1=95\text{ m}^2,$$
$$L_2=1955\text{ m},\qquad f_2=11,90\text{ m}^2,\qquad F_2=185\text{ m}^2.$$

Fermeture instantanée d'un débit $Q=18\text{ m}^3/\text{s}$, on obtient les courbes de la figure 2. Si l'on double la valeur de la section $F_2$ ($F_2=370\text{ m}^2$) ces mêmes courbes sont représentées sur la figure 6.

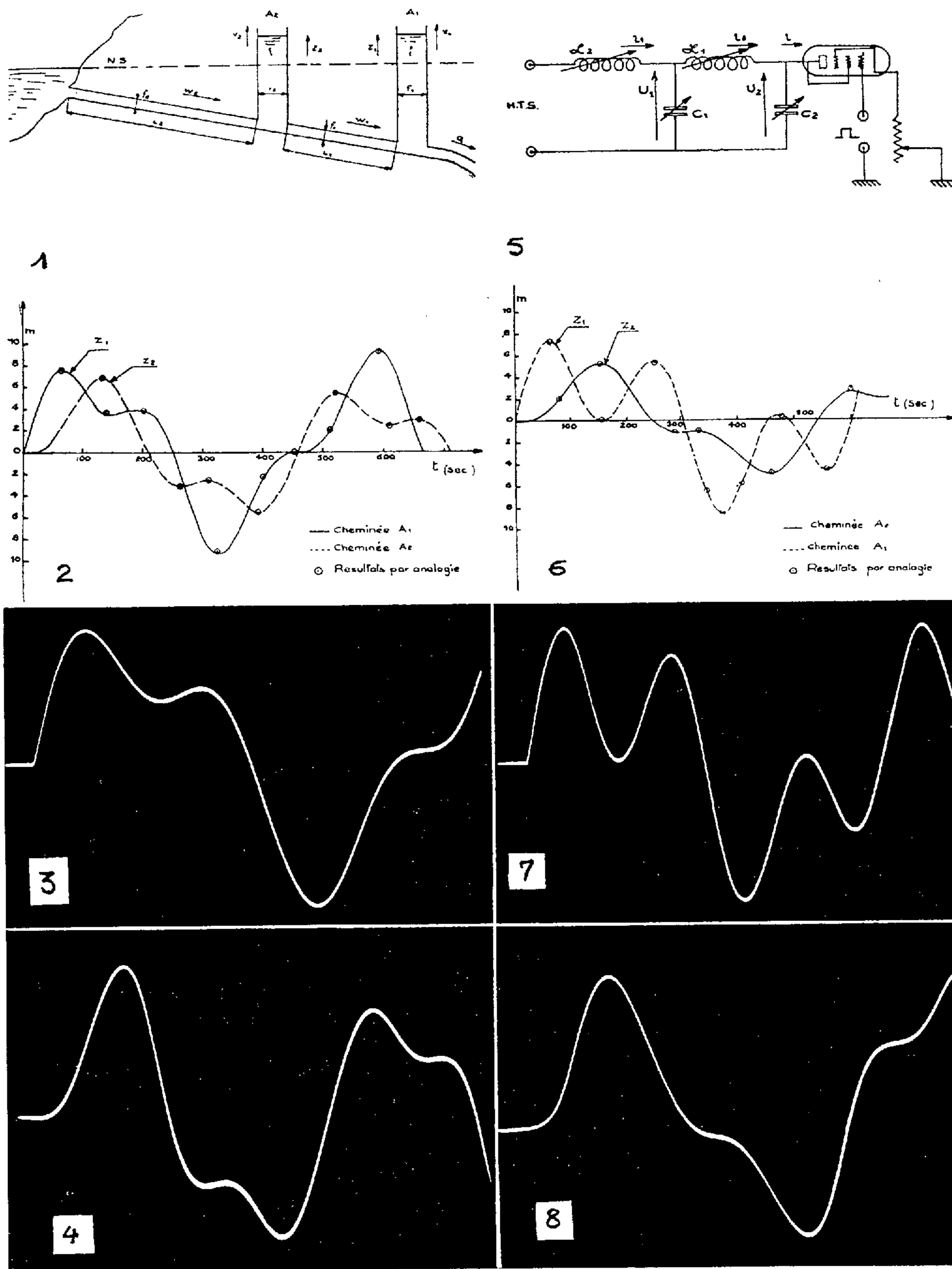
Le problème peut être résolu par analogie électrique.

A l'installation de la figure 1 associons le circuit électrique de la figure 5 constitué par les selfs $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ et les capacités $C_1$ et $C_2$. Les lois d'Ohm et de Kirchhoff permettent d'écrire avec les notations utilisées :

$$(2)\qquad \begin{cases} \mathcal{L}_2\dfrac{di_2}{d\theta}+U_2=0, \\ \mathcal{L}_1\dfrac{di_1}{d\theta}+U_1-U_2=0, \\ i_2=i_1+C_2\dfrac{dU_2}{d\theta}, \\ i_1=C_1\dfrac{dU_1}{d\theta}+i. \end{cases}$$

Les systèmes (1) et (2) sont de même forme.

Si les conditions initiales, et aux limites sont identiques pour les deux




phénomènes on peut, compte tenu des échelles de représentation adoptées, déduire de la mesure des tensions développées aux bornes des capacités $C_1$ et $C_2$, la valeur des oscillations du plan d'eau dans les cheminées $A_1$ et $A_2$.

Le circuit électrique correspond aux données suivantes :

$$\mathcal{L}_1 = 96 \text{ mH}, \quad \mathcal{L}_2 = 126 \text{ mH};$$

(a) $C_1 = 1088$ pF, $C_2 = 2115$ pF pour $F_2 = 185$ m²;

(b) $C_1 = 544$ pF, $C_2 = 2115$ pF pour $F_2 = 370$ m².

Le débit coupé est de 10 mA.

Le montage est alimenté par une tension stabilisée et un interrupteur électronique permet d'effectuer les manœuvres instantanées.

Les figures 3 et 4 représentent l'enregistrement oscillographique des tensions aux bornes de $C_1$ et $C_2$ dans le cas *a*; les figures 7 et 8 se rapportent au cas *b*.

Les mesures effectuées sur ces enregistrements sont respectivement rapportées sur les courbes des figures 2 et 6.

On note une très bonne concordance entre les résultats obtenus par M. Escande et ceux fournis par la méthode analogique.

L'intérêt de cette méthode réside dans les deux points suivants :

— la facilité qui est offerte de faire varier les différents paramètres du modèle électrique, donc de traiter très rapidement tous les cas possibles;

— l'extension immédiate du principe de la méthode aux réseaux hydrauliques complexes comportant plusieurs cheminées d'équilibre.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) L. Escande, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 57.

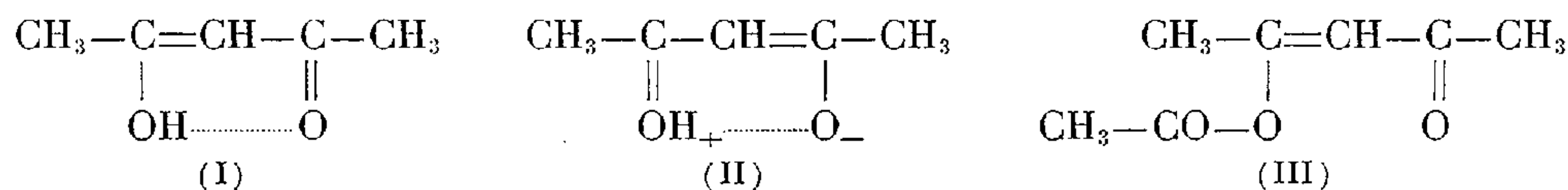
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Remarques sur les spectres d'absorption infrarouges et la structure de la cyclohexanedione-*1.3, *du dimédon (diméthyl-*5.5 *cyclohexanedione-*1.3 *et de leurs dérivés mercureux.* Note (*) de MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte.**

Le dimédon et son homologue inférieur, la cyclohexanedione-1.3 fournissent, d'une manière spécifique, un dérivé mercureux insoluble. Les auteurs étudient, à l'aide des spectres d'absorption infrarouges, les constitutions des chélates ainsi formés entre deux groupements, pris en position méta sur le noyau cyclanique.

Nous avions présenté, le 22 juillet 1955, au Congrès international de Chimie pure et appliquée de Zürich, une courte Communication sur les spectres d'absorption infrarouges du dimédon et de son dérivé mercureux. Depuis lors, la parution de deux articles sur ce sujet ([1]), nous engage à publier quelques résultats restés inédits. Antérieurement à nos recherches, seul le dimédon avait été étudié ([2]). Nous signalons aussi notre travail en collaboration avec R. Freymann ([3]), sur les acétylacétonates métalliques, qui contient des interprétations utiles pour le présent travail.

1. On sait, depuis longtemps, que la spectrométrie infrarouge est capable d'indiquer la proportion des formes énolique et cétonique. Si la région 1700-1735 $cm^{-1}$ environ contient un ou plusieurs maximums bien marqués, la présence de la forme cétonique est certaine. La forme énolique se traduit par des maximums, dont la position se présente comme beaucoup moins fixe, et qui se situent, en gros, entre 1575 et 1700 $cm^{-1}$. Leurs déplacements, comme l'existence d'une absorption, due à la présence du groupement OH.

A côté de la forme cétonique de l'acétylacétone, qu'on reconnaît facilement avec la bande de 1723 (F) $cm^{-1}$, apparaissent deux bandes vers 1655 (F) et 1596 (F) $cm^{-1}$ (spectre Raman de Kohlrausch), dues à la forme énolique, attribuées respectivement aux liaisons C=O et C=C perturbées. Pour expliquer l'intensité exceptionnelle et le nombre d'ondes anormalement bas de la bande 1596 $cm^{-1}$, certains auteurs ont proposé de considérer, non pas la formule classique (I), montrant l'existence d'une chélation et d'une énolisation, mais la formule (II), qui comprend en plus, un déplacement des charges électriques : on pourrait ainsi rendre compte également du déplacement considérable de la vibration de valence OH vers de plus faibles longueurs d'ondes (2 700 $cm^{-1}$ environ, au lieu de 3 600 $cm^{-1}$ pour le vibrateur OH libre). Une structure ionisée a été aussi invoquée, dans le cas des acides saturés aliphatiques sous forme de dimères, pour expliquer l'apparition, dans la même région de 2 700 $cm^{-1}$, d'une bande due au vibrateur OH.



Dans le cas de l'acétate d'acétylacétone (III), il n'existe plus de possibilité de chélation, et l'on observe seulement une diminution, beaucoup plus faible que dans le cas de l'acétylacétone, des vibrations attribuables en première approximation, à C=O (1695 $cm^{-1}$) et C=C (1633 $cm^{-1}$), et due à une simple conjugaison de deux « doubles liaisons ». L'intensité de la bande C=C se trouve aussi fortement diminuée.

2. *a*. Appliquant ce qui précède à nos spectres, nous concluons immédiatement que la cyclohexanedione-1.2 (IV), l'indanedione-1.2 (V) et la diméthyl-2.2 indanedione-1.3 (VI) existent uniquement sous forme cétonique, dans les conditions ordinaires. Dans ce dernier composé (VI), en effet, la présence de deux groupements méthyle en 2 empêche la formation du cycle énolique. Le passage du cycle en $C_6$ au cycle en $C_5$ fait monter les nombres d'ondes de 1671 (F) (IV), à 1704 (F) et 1760 (aF) (V) et à 1710 (F) et 1739 (F) (VI) $cm^{-1}$. D'autre part, aucun de ces spectres ne contient de maximums vers 2 700 $cm^{-1}$.

Pour la cyclohexanedione-1.3 (VII) et pour le dimédon (VIII), à l'état solide (poudre), la presque totalité des molécules se trouve sous forme énolique. Elles se caractérisent par des bandes respectivement à 1579 (FF) et 1610 (F) $cm^{-1}$ (VII) et à 1560 (FF) et 1623 (aF) $cm^{-1}$ (VIII). Le maximum possédant le nombre d'ondes le plus bas correspond à la liaison C=C et l'autre à la liaison C=O, fortement perturbées. Dans la région de 2 700 $cm^{-1}$, se trouve une série de maximums analogues à une structure fine. Leur intensité se qualifie de moyenne et rappelle d'ailleurs, en gros, ce qu'on trouve avec les acides saturés aliphatiques sous forme de dimères.

D'après ce qui précède, nous pouvons conclure que la forme énolique correspond bien à un cycle et, de plus, qu'il présente probablement une structure ionisée. Si l'on vient à dissoudre ces cétones cyclaniques (VII et VIII), dans le chloroforme, le bromoforme ou l'alcool éthylique, on fait apparaître deux maximums, dans la région caractéristique de la fonction cétonique normale. De plus, avec (VIII), le double maximum vers les plus basses fréquences, de part et d'autre de 1600 $cm^{-1}$, se réduit à un seul, en moyenne vers 1605 $cm^{-1}$; mais il persiste pour (VII) avec une séparation réduite. Nous en concluons que probablement, les liaisons perturbées C=C et C=O de (VII) et (VIII) sous forme énolique, deviennent à peu près équivalentes pour (VIII), et, pour (VII), plus semblables entre elles en solution qu'à l'état solide. Ces conclusions n'avaient pas encore été signalées.

Les résultats précédents se montrent en accord avec les spectres du dimédon publiés antérieurement ou postérieurement à 1955, et aussi avec des spectres de spiranes (présentant, à l'état solide ou en solution, la seule forme cétonique) ou encore de la spiro pentaméthylène-5.5 cyclohexanedione-1.3 (donnant la forme énolique à l'état solide). Comme l'on pouvait s'y attendre, la tétraméthyl-2.2.5.5 cyclohexanedione-1.3, pour les

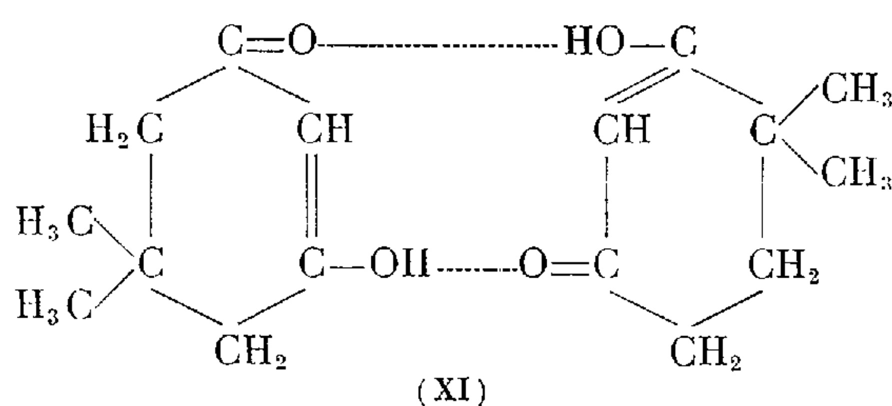
mêmes raisons que la diméthyl-2.2 indanedione-1.3, ne peut pas présenter de forme énolique.

*b.* Passant maintenant aux sels mercureux de la cyclohexane-dione-1.3 (IX) et du dimédon (X), leurs spectres apparaissent très semblables et correspondent à ceux des cétones sous forme énolique, avec quelques modifications, et naturellement l'absence de bandes OH. L'existence d'une seule bande, très large et très forte à 1580 (IX) et 1592 (X) $cm^{-1}$, nous place dans le même cas que les solutions de dimédon (VIII), avec une résonance dans le cycle.

Pour les acétylacétonates métalliques ([3]), nous avions interprété les suites des bandes entre 1562 et 1597 $cm^{-1}$, d'une part, 1504 et 1538 $cm^{-1}$, d'autre part, comme provenant respectivement de l'influence de liaisons très perturbées C=O et C=C. L'existence de ces deux maximums indique que la résonance n'existe pas dans l'hétérocycle (XIII) comme dans les sels mercureux précités.

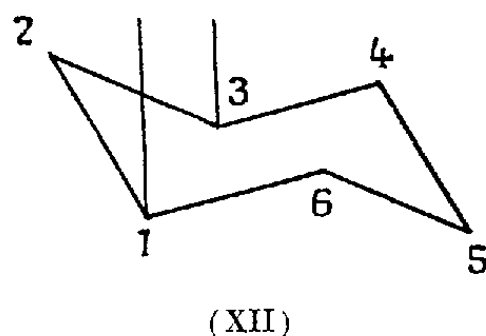
*c.* Cherchons maintenant quelle est la forme du cycle dans les énols, ce qui nous permettra aussi de la connaître pour les dérivés mercureux.

Rasmussen et coll. ([2]) avaient suggéré la possibilité d'un dimère, formé par l'association de deux molécules (XI), d'une manière analogue aux acides carboxyliques.



(XI)

Ces auteurs n'avaient pas remarqué que la liaison intermoléculaire entre deux molécules n'est pas nécessaire pour obtenir un cycle du genre de celui de l'acétylacétone (ou des β-dicétones). En effet, avec les idées nouvelles sur la structure du cyclohexane, à la température ambiante ([4]), on admet qu'il possède, non pas un cycle plan, mais une structure en chaise (XII). On peut alors remarquer immédiatement, qu'en adoptant

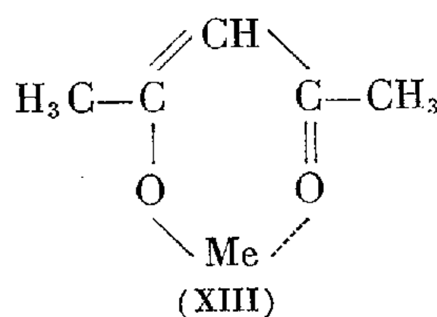


(XII)

les mêmes paramètres que pour le cyclohexane, la distance entre les substituants *cis* axiaux en 1.3 est seulement de 2,51 Å, ce qui permet parfaitement une chélation entre l'oxygène cétonique et l'hydrogène du

groupement OH. Loin d'être un obstacle à la chélation, comme elle le serait avec un cycle plan, la substitution axiale en *cis* pour les positions 1.3 sur un noyau cyclohexanique, se présente comme beaucoup plus favorable que la substitution en ortho ou en para. On conçoit alors pourquoi seuls le dimédon et la cyclohexanedione-1.3 fournissent un spectre correspondant à une énolisation. La courbe donnant le déplacement de la vibration de valence du groupement OH en fonction de la distance OH...O du pont d'hydrogène ([5]) conduirait, pour une distance de 2,51 $cm^{-1}$ à prévoir une bande vers 2 000 $cm^{-1}$, au lieu de 2 400 à 2 700 $cm^{-1}$. La différence peut provenir vraisemblablement d'une modification dans la distance entre les atomes 1 et 3 du cycle cyclohexanique, lorsqu'on y introduit une double liaison, comme dans le cycle énolisé. D'autre part, comme nous le verrons dans quelques lignes, le pont d'hydrogène ne se présente pas obligatoirement comme rectiligne, ce qui ne permet plus à la courbe de Nakamoto et coll. ([5]) de s'appliquer.

Avec les acétylacétonates métalliques, en effet, pour un métal monovalent Me, nous avions imaginé un hétérocycle de la forme (XIII)



(XIII)

Dans le cas des composés du mercure, il n'y a qu'à agir de même et remplacer, dans l'une ou l'autre hypothèse du cycle, l'atome (ou les atomes) d'hydrogène par des atomes de mercure.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de savoir si nous avons affaire à une dimérisation ou à une chélation. Mais nous remarquerons, qu'avec la structure en chaise du cyclohexane, la formation d'un dimère, pour la cyclohexanedione-1.3, ne semble pas poser de problèmes d'encombrement stérique, alors que la présence de deux groupements méthyle en 5 (l'un axial et l'autre équatorial) doit permettre difficilement à deux molécules de se rapprocher suffisamment pour qu'il puisse s'établir un pont d'hydrogène entre le groupe CO d'une molécule et le groupe OH d'une autre. Comme la similitude des spectres implique celle des structures, notre hypothèse de la chélation semble fort séduisante pour les deux dicétones énolisés (VII et VIII), comme pour leurs dérivés mercureux (IX et X).

*d.* Nous avons trouvé, pour la cyclohexanedione-1.3 et pour le dimédon, un certain nombre de composantes formant une sorte de structure fine dans une bande attribuée plus haut à la vibration de valence OH fortement déplacée. Dans le cas du dimédon, les positions des maximums sont les suivantes : 2 478, 2 526, 2 570, 2 600, 2 627, 2 676, 2 700, 2 740, 2 807,

2 869, 2 883, 2 937 et 2 954 cm$^{-1}$. Il s'agit donc d'un phénomène important, que l'on met facilement en évidence avec un spectrographe à prisme de fluorure de lithium.

Comme on retrouve une structure analogue dans d'autres composés (acides carboxyliques divers, par exemple), plusieurs auteurs ont proposé des interprétations de ce phénomène assez particulier. Elles sont résumées dans un travail de S. Bratož, D. Hadži et N. Sheppard (6). On a vu dans ces maximums le résultat d'une interaction entre la vibration de valence OH et des vibrations de basse fréquence, dans lesquelles les deux parties du dimère vibrant l'une par rapport à l'autre suivant la direction des ponts d'hydrogène, ou en impliquant une déformation de ces liaisons. Une théorie mathématique, quantique ou classique, a été proposée par des auteurs russes. D'autres auteurs ont supposé qu'il s'agissait de combinaisons de différence entre la vibration OH non perturbée par des ponts d'hydrogène et les vibrations de basse fréquence ci-dessus indiquées. On a, d'autre part, pensé à une quantification de la liaison par l'hydrogène.

Aucune de ces interprétations ne semble satisfaisante, car il s'agit de maximums d'intensité variable et irrégulièrement espacés (bien que l'on ait essayé de trouver des séries d'espacement régulier). L'action de la température reste nulle ou faible, ce qui fait rejeter certaines des hypothèses précédentes. Nous pensons qu'une des meilleures explications a été fournie par Bratož et coll. qui considèrent, pour les acides carboxyliques, qu'il s'agit de combinaisons des fréquences Raman avec des fréquences infrarouges : ce qui donne, dans leur cas, des vibrations dont la symétrie permet une résonance de Fermi avec la vibration OH et fournit par suite un renforcement de ces combinaisons.

Avec nos molécules, la symétrie des vibrations reste faible et elle n'entre pas en ligne de compte. Nous avons essayé quelques-unes des combinaisons possibles, qui conduisent à un accord relativement satisfaisant avec les nombres indiqués plus haut pour le dimédon, à condition d'adopter une anharmonicité des vibrations de l'ordre de 45 à 65 cm$^{-1}$, ce qui apparaît raisonnable. Ainsi, on trouve :

| | | |
|---|---|---|
| 1 612 + 1 143 = 2 755 cm$^{-1}$ | obs. | 2 700 cm$^{-1}$ |
| + 1 228 = 2 840 » | | 2 807 » |
| 1 580 + 1 143 = 2 733 » | | 2 676 » |
| + 1 228 = 2 808 » | | 2 740 » |
| 1 515 + 1 143 = 2 658 » | | 2 600 » |
| + 2 747 cm$^{-1}$ | | 2 700 ou 2 676 cm$^{-1}$ |

Il faudrait aussi essayer les combinaisons de fréquences provenant des spectres de diffusion qui ne semblent pas avoir été encore mesurés. D'autres maximums, dans la région de 2 880 à 3 000 cm$^{-1}$, font suite à cette bande mais représentent comme dans le cas des acides carboxyliques sous forme de dimères, des vibrations de volume $\nu$(CH).

*En résumé*, l'analyse des spectres d'absorption infrarouges de diverses dicétones cyclaniques et des composés mercureux de deux d'entre elles (dimédon et cyclohexanedione-1.3) permet de proposer des structures raisonnables. Nous avons pu pousser plus loin qu'en 1955 l'interprétation des résultats.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) R. A. ABRAMOVITCH, *Canad. J. Chem.*, 87, 1959, p. 361-365; R. EISTERT et F. GEISS, *Tetrahedron*, 7, 1959, p. 1-7.

(2) R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNICLIFF et R. R. BRATTAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1068-1072; L. J. BELLAMY et L. BELCHER, *J. Chem. Soc. London*, 1954, p. 4487-4490.

(3) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 272; *Trans. Farad. Soc.*, 47, 1951, p. 125-131; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, p. 106-113.

(4) *Voir* en particulier M. LARNAUDIE, *Thèse*, Paris, 1953,

(5) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6480-6486.

(6) *Spectrochim. Acta*, 8, 1956, p. 249-261.

*(Laboratoire de Recherches microanalytiques,*
*École Nationale Supérieure de Chimie,*
*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne, Paris.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Participation de la structure stéroïde à quelques agencements artificiels d'intérêt pharmacologique.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Daniel Bertin** et **Jean Mathieu.**

Plusieurs principes naturels offrent un remarquable exemple de participation stéroïde à des structures intéressant non plus l'Endocrinologie, mais la Pharmacologie. Il s'agit avant tout des digitaliques, dans lesquels il est connu que le stéroïde s'insère entre un groupe osidique et une copule lactonique. A l'égard d'un tel agencement, les faits s'accordent aujourd'hui à reconnaître que le groupe osidique exerce un seul rôle potentiel, lequel ne modifie donc pas profondément dans sa nature l'effet spécifique de l'aglucone.

Fort peu nombreux, à vrai dire, sont les ensembles formés d'une copule simple et d'un noyau stéroïde, sur lesquels l'influence des variations de structure a pu être réellement soumise à examen. Tel a été le but des recherches systématiques que nous avons spécialement entreprises, depuis quelques années, sur une large série de stéroïdes originaux offrant en 17 des ramifications polyhydroxylées.

D'une part, quatre des copules mises en œuvre dans nos expériences ont été prises dans le groupe des glycols 1-3 : deux d'entre elles ont été fixées en 17 β (I, II), les suivantes étant respectivement les homologues inférieur (V) et supérieur (VI) du premier glycol.

D'autre part, deux autres copules ont été choisies trihydroxylées : elles se présentent ainsi, soit comme un triméthylol (III), soit comme un glycérol (IV).

1.*a.* Les diols du type (I) ont été obtenus à partir de différents 17-cétostéroïdes : condensation du cyanacétate d'éthyle, saturation palladiée de la double liaison, conversion du nitrile en ester malonique par hydrolyse et estérification, enfin réduction aluminohydrique des deux groupes carbalcoxylés (schéma *a*).

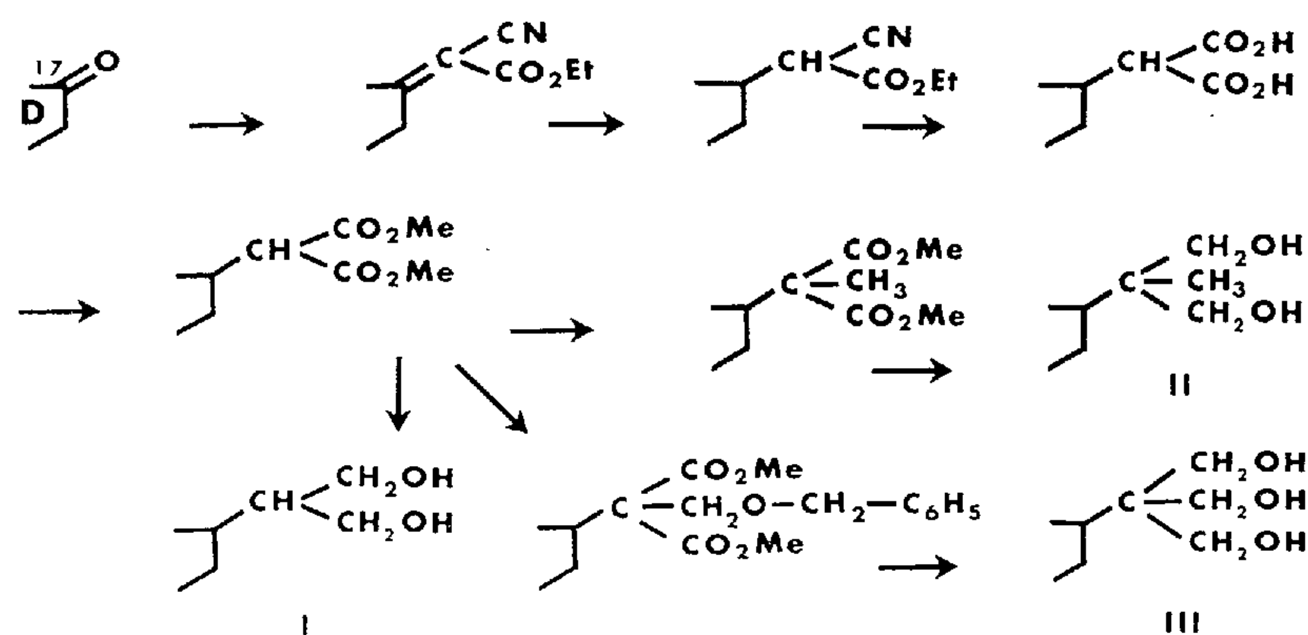



Schéma *a*.

Le diester malonique précité a permis par ailleurs, après méthylation de sa position active et réduction aluminohydrique, d'accéder aux diols du type (II). Il a été encore possible de former le triméthylol (III) à partir du même malonester par benzyloxyméthylation de la position active, réduction et hydrogénolyse.

*b.* Plusieurs stérylglycérols (IV) ont été obtenus séparément, à partir des mêmes stéroïdes initiaux, en procédant d'abord par éthynylation, réduction ménagée, transposition allylique et oxydation par l'oxyde de manganèse, puis hydrogénation finale pour former l'aldéhyde stéryl-acétique correspondant.

Pratiquée sur cette dernière substance, la réaction de Tollens a fourni quelque peu de triol (III) et de diol (I), mais surtout un aldéhyde méthylénique dont il a suffi dès lors de réduire le carbonyle et d'hydroxyler la double liaison pour obtenir en dernier lieu les triols (IV) (schéma *b*).

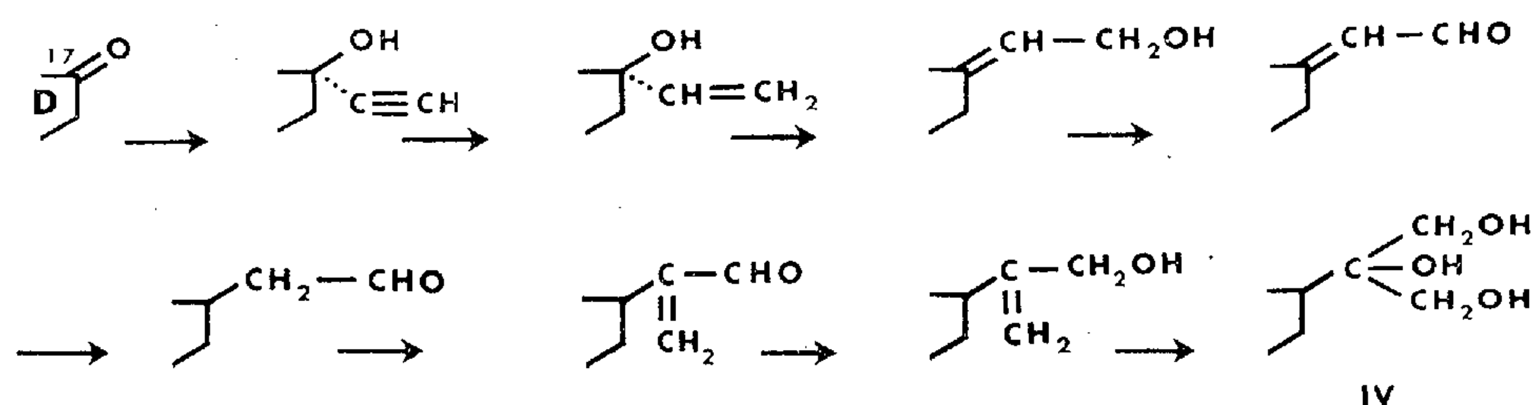



Schéma *b*.

*c.* Enfin, à partir du 17-formylstéroïde résultant du clivage periodique d'un dihydroxy-20.21 pregnane, on a pu former le diol (V) par simple réaction de Tollens, ou le diol (VI) par condensation cyanacétique et traitement analogue à celui qui avait conduit au dérivé homologue inférieur (I) (schéma *c*).

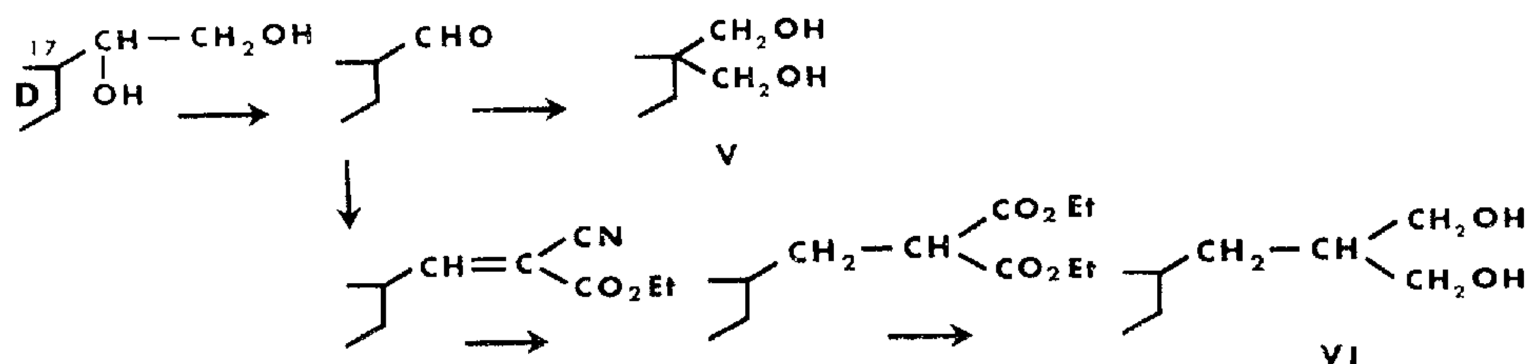



Schéma *c*.

Ces différentes préparations, assurées par les voies usuelles, n'appellent aucun commentaire particulier. Les produits qui en sont issus font l'objet du tableau annexé à cette Note.

3. Selon l'expérimentation entreprise dans notre laboratoire par MM. Plotka et Jéquier, l'activité physiologique de plusieurs d'entre les substances nouvellement obtenues se manifeste de façon intense par une vasodilatation des artères coronaires.

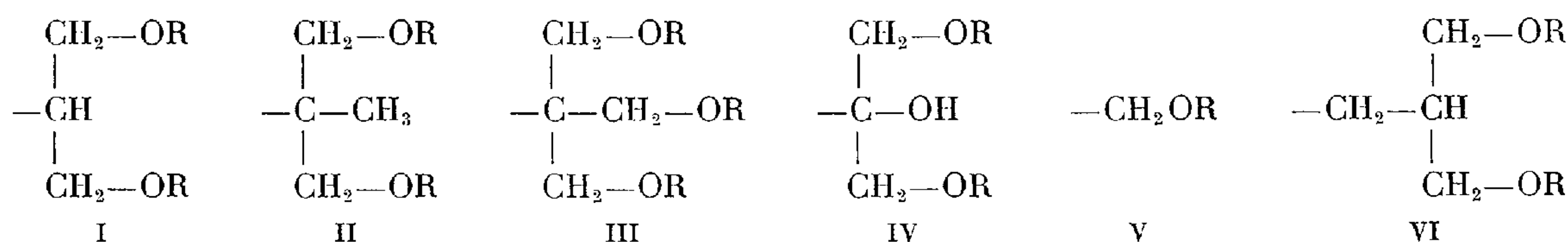
Nous en résumons d'ores et déjà plusieurs aspects.

*a.* L'activité inédite ainsi observée dépend, au premier chef, de la copule choisie. C'est ainsi qu'elle augmente de près de mille fois, pour une même série stéroïde 11-cétoétiocholanique, lorsqu'on passe de (VI) à (I) dans la série des diols. L'estérification nitrique des hydroxyles apporte, dans ce cas, une sérieuse accentuation des effets.

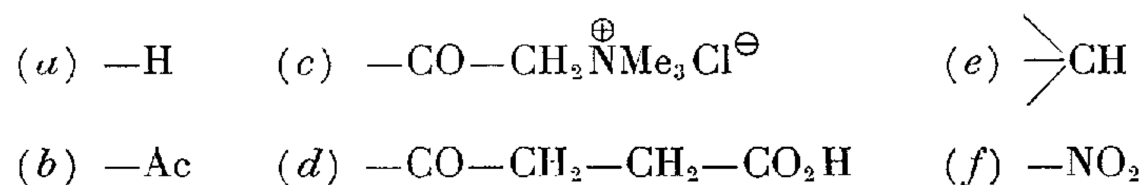
*b.* Cependant, l'intensité des propriétés pharmacologiques et l'ordre de séquence des produits à cet égard ne sont pas moins influencés par le noyau stéroïde, qui ne se comporte donc ici, en aucune manière, comme un simple support.

TABLE DES PRODUITS.

*Nature de* Z.




*Nature de* R *et* R'.




| Structure. | Z. | R'. | Formule. | F (°C). | $[\alpha]_D$ (°). |
|---|---|---|---|---|---|
| | II*a* | *a* | $C_{23}H_{40}O_3$ | 260 | 0 (diméthylformamide) |
| | II*a* | *b* | $C_{25}H_{42}O_4$ | 225 | — 7 » |
| | II*f* | *a* | $C_{23}H_{38}N_2O_7$ | 143 | — 6 » |
| | II*f* | *b* | $C_{25}H_{40}N_2O_8$ | 150 | — 8 » |
| | I*a* | *a* | $C_{22}H_{38}O_3$ | 198 | + 30 (éthanol) |
| | II*a* | *a* | $C_{23}H_{40}O_3$ | 202 | + 18 » |
| | III*a* | *a* | $C_{23}H_{40}O_4$ | 278 | - |
| | II*a* | - | $C_{23}H_{38}O_3$ | 270 | + 18 (diméthylformamide) |
| | III*a* | *a* | $C_{23}H_{38}O_4$ | 266 | + 16 (éthanol) |
| | III*e* | *a* | $C_{24}H_{36}O_4$ | 255 | + 27 (chloroforme) |
| | III*e* | *b* | $C_{26}H_{38}O_5$ | 232 | + 41 » |
| | I*a* | *a* | $C_{22}H_{38}O_4$ | 190 | + 49 (acétone) |
| | II*a* | *a* | $C_{23}H_{40}O_4$ | 210 | + 36 (éthanol) |
| | II*f* | *a* | $C_{23}H_{38}N_2O_8$ | 135 | + 20 (dioxane) |
| | III*a* | *a* | $C_{23}H_{40}O_5$ | 272 | + 39 (pyridine) |

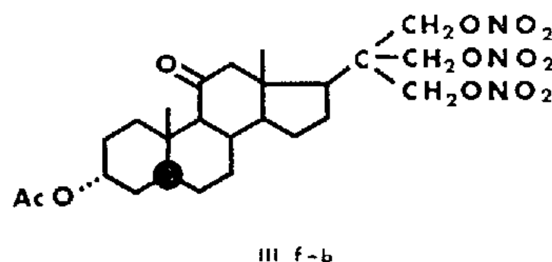
| Structure. | Z. | R'. | Formule. | F (°C). | $[\alpha]_D$ (°). |
|---|---|---|---|---|---|
| | I*a* | *a* | $C_{22}H_{36}O_4$ | 188 | + 55 (éthanol) |
| | I*f* | *b* | $C_{24}H_{36}N_2O_9$ | 140 | + 53 (chloroforme) |
| | II*a* | *a* | $C_{23}H_{38}O_4$ | 202 | + 45 (éthanol) |
| | II*a* | *b* | $C_{25}H_{40}O_5$ | 211 | + 60 (chloroforme) |
| | II*f* | *a* | $C_{23}H_{36}N_2O_8$ | 130 | + 18 (dioxane) |
| | II*f* | *b* | $C_{25}H_{38}N_2O_9$ | 135 | + 41 » |
| | II*f* | *d* | $C_{27}H_{40}N_2O_{11}$ | 192 | + 31 » |
| | II*f* | *f* | $C_{23}H_{35}N_3O_{10}$ | 60 (déc.) | + 42 » |
| | III*a* | *a* | $C_{23}H_{38}O_5$ | 248 | + 42 (éthanol) |
| | III*a* | *b* | $C_{25}H_{40}O_6$ | 208 | + 55 (acétone) |
| | III*e* | *a* | $C_{24}H_{36}O_5$ | 230 | + 38 » |
| | III*e* | *b* | $C_{26}H_{38}O_6$ | 243 | + 57 » |
| | III*f* | *a* | $C_{23}H_{35}N_3O_{11}$ | 174 | – |
| | III*f* | *b* | $C_{25}H_{37}N_3O_{12}$ | 163 | + 44 (acétone) |
| | III*f* | *c* | $C_{28}H_{45}ClN_4O_{12}$ | 220 (déc.) | + 45 (chloroforme) |
| | IV*a* | *a* | $C_{22}H_{36}O_5$ | 220 | + 56 (éthanol) |
| | IV*b* | *b* | $C_{28}H_{42}O_8$ | 146 | + 55 » |
| | IV*f* | *b* | $C_{24}H_{36}N_2O_{10}$ | – | + 45 » |
| | VI*a* | *a* | $C_{23}H_{38}O_4$ | 163 | + 68 » |
| | VI*f* | *b* | $C_{25}H_{38}N_2O_9$ | 80 | + 60 (chloroforme) |
| | V*a* | *a* | $C_{21}H_{34}O_4$ | 207 | + 25 (éthanol) |
| | I*a* | *a* | $C_{22}H_{36}O_4$ | 209 | + 36 (éthanol) |
| | III*e* | – | $C_{24}H_{34}O_4$ | 212 | + 20 (acétone) |
| | II*a* | – | $C_{23}H_{36}O_4$ | 169 | + 48 (dioxane) |
| | II*f* | – | $C_{23}H_{34}N_2O_8$ | 185 | + 17 » |
| | I*a* | – | $C_{22}H_{32}O_4$ | 198 | +158 (éthanol) |
| | I*b* | – | $C_{26}H_{36}O_6$ | 138 | +126 » |
| | I*f* | – | $C_{22}H_{30}N_2O_8$ | 192 | +135 (chloroforme) |
| | II*a* | – | $C_{23}H_{34}O_4$ | 208 | +166 » |
| | II*b* | – | $C_{27}H_{38}O_6$ | 132 | +134 » |
| | II*f* | – | $C_{23}H_{32}N_2O_8$ | 146 | +104 » |
| | III*a* | – | $C_{23}H_{34}O_5$ | 246 | +130 (éthanol) |
| | III*f* | – | $C_{23}H_{31}N_3O_{11}$ | 182 | +108 (chloroforme) |
| | IV*a* | – | $C_{22}H_{32}O_5$ | 215 | +169 (éthanol) |
| | IV*b* | – | $C_{26}H_{36}O_7$ | 198 | +123 » |
| | IV*f* | – | $C_{22}H_{30}N_2O_9$ | 178 | +136 (chloroforme) |
| | II*f* | – | $C_{23}H_{30}N_2O_8$ | 153 | +103 » |
| | III*f* | – | $C_{23}H_{32}FN_3O_{11}$ | 175 | + 73 » |

C'est ce qu'on observe, notamment, dans la série 5 β, connue pour son inactivité hormonale et où nous avons été conduits, en fait, à procéder au plus grand nombre de variations. Non seulement l'hydroxyle en 3 y joue un rôle appréciable, mais son inversion 3 α → 3 β suffit à abaisser considérablement le seuil d'activité; pour les dérivés cétoniques en 3 et éthyléniques en 4-5, les effets apparaissent voisins mais plus durables que ceux des alcools saturés.

*c*. Il est surtout intéressant de noter l'influence exercée, dans ces essais, par la fonction oxygénée caractéristique des cortisones. Toutes choses égales, en effet, la seule insertion du carbonyle en 11 vient exalter jusqu'à 100 fois l'activité de certains produits déjà estimés par nous les plus actifs, les glycols de la série (I) par exemple.

Nous citons à titre d'exemple le dérivé 11-cétonique trinitré (III*f*-*b*) qui s'est révélé finalement efficace à la concentration liminaire extrêmement faible de $10^{-10}$ g/cm$^3$, sur le cœur isolé de lapin. Ses propriétés coronaro-dilatatrices intenses ont pu être aussi bien confirmées sur le chien, à partir de la dose minime de 0,1 mg/kg par voie intraveineuse.

L'expérimentation pharmacologique effectuée par MM. Plotka et Jéquier donnera lieu à un Mémoire distinct.




*En conclusion* de ces premières recherches et non sans les réserves d'usage, il n'est peut-être pas déraisonnable, semble-t-il, d'imaginer qu'en s'adjoignant donc quelque copule physiologique issue du métabolisme intermédiaire, la structure stéroïde se révèle exercer une influence sur des territoires où, jusqu'ici, son intervention n'a pas encore été reconnue.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

MÉCANIQUE. — *La fatigue des matériaux.*
Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Le grand nombre des théories suggérées par les savants les plus qualifiés en matière de phénomènes de fatigue des matériaux métalliques (1) — et le fait qu'aucune de ces théories n'arrive à expliquer complètement les nombreux résultats d'expérience dont on dispose (2) — m'ont toujours conduit à surestimer la difficulté de faire rentrer le problème des ruptures par fatigue dans ce cadre des phénomènes héréditaires auxquels on s'efforce depuis quelques temps de reconduire la résistance des matériaux tout entière (3).

Je me propose de montrer ici qu'il suffit de prendre en considération les seuls éléments vraiments essentiels du phénomène et négliger tout ce qui a rapport avec les circonstances non pertinentes qui jouent leur rôle dans chaque expérience particulière. On peut ainsi atteindre immédiatement le but, d'une manière tout à fait analogue à celle dont nous nous sommes servi dans l'interprétation d'autres phénomènes, tels que l'hystérésis, la relaxation, l'écrouissage, etc.

Supposons qu'un certain élément d'un corps solide *non homogène* soit soumis à des contraintes périodiquement variables entre certaines limites, choisies de manière que le cycle d'hystérésis soit fermé.

Cela veut dire qu'à la fin de chaque cycle les déformations de l'élément reviennent exactement à leurs valeurs initiales, mais non pas que le matériau redevienne tel qu'il était auparavant.

En effet il faut tenir compte du fait que le travail dépensé en parcourant le cycle — et qui est mesuré par l'aire, généralement différente de zéro, de celui-ci — est normalement dissipé par les frottements intérieurs et transformé en énergie thermique, mais peut aussi rester, au moins en partie, dans le corps, sous forme d'énergie potentielle déterminant des altérations permanentes d'état de la matière (4).

Condition essentielle pour que cela puisse arriver est l'abandon, que nous avons fait, de l'hypothèse de l'homogénéité de la matière : hypothèse qui n'est d'ailleurs jamais réalisée dans les corps naturels.

Nous nous mettons donc dans une position réaliste en supposant qu'il y ait dans le corps au moins un élément où, à cause d'un défaut d'homogénéité (par exemple : défaut de forme ou de structure) les contraintes tendent à se concentrer.

Mais les déformations (élastiques et plastiques) qui devraient naturellement les accompagner ne pourront pas être réalisées parce qu'elles seraient incompatibles avec les déformations des éléments environnants.

D'où la naissance d'un état de coaction caractérisé par des contraintes (en équilibre malgré l'absence de toute action extérieure) susceptibles de rendre le système non seulement équilibré mais congruent (5).

Ce qui implique évidemment une limitation des contraintes de l'élément exceptionnellement surchargé, et une augmentation des contraintes des éléments initialement moins chargés; c'est-à-dire une espèce de dislocation des contraintes qui tendaient à se concentrer sur le premier élément, vers les éléments environnants qu'on engage ainsi à collaborer à la résistance de l'ensemble.

Tout cela suppose, naturellement, qu'une réserve de résistance existe effectivement dans les environs de l'élément considéré. Si tel n'est pas le cas — et en tout cas si, avec la répétition des cycles, cette réserve venait à s'épuiser — rien ne pourra plus empêcher que les contraintes dans l'élément considéré augmentent jusqu'à atteindre la résistance à la cohésion de la matière, et qu'une amorce de rupture s'y vérifie.

Rupture, bien entendu, localisée à l'élément que nous avons pris en considération, et susceptible de ne pas même se révéler à l'extérieur, mais qui constituera un nouveau défaut d'homogénéité et pourra déterminer la répétition des phénomènes que nous venons de décrire, dans un des éléments contigus.

Dans un temps plus ou moins long — plus précisément après un certain nombre de cycles — se vérifiera une rupture dans un second élément, puis dans un troisième et ainsi de suite. La résistance de l'ensemble pourra subsister, tout en devenant toujours plus précaire, jusqu'au moment où il n'y aura plus dans le corps aucune réserve de résistance. Alors la rupture du corps se vérifiera tout à coup, sans être précédée par des grandes déformations, c'est-à-dire avec tous les caractères des fractures fragiles.

Telle la succession des différentes phases du phénomène, confirmée dans la plupart des cas par l'aspect même de la fracture où l'on reconnaît facilement [6] :

— un point de départ du phénomène, situé, selon le cas, à l'intérieur ou, plus fréquemment, sur la surface du corps;

— une zone à graine fine et veloutée (représentant la fracture par fatigue proprement dite) avec des lignes de propagation croisant perpendiculairement les lignes isostatiques; et finalement;

— une zone cristalline où s'est vérifiée la rupture instantanée et totale.

La théorie des états de coaction nous conduit en tout cas à envisager :

1° la possibilité qu'un élément du corps, caractérisé par un manque d'homogénéité devienne un point de concentration des contraintes et éventuellement le point de départ d'une rupture par fatigue;

2° la possibilité que, sous l'action de sollicitations périodiquement variables entre des limites choisies de manière à exclure toute rupture immédiate, intervienne un état de coaction susceptible d'apporter à l'élément plus sollicité la collaboration des éléments environnants.

Il y aura ainsi :

— soit la possibilité que, grâce à cette collaboration, tel genre de sollicitation puisse être supporté indéfiniment par le corps, (*limite d'endurance à la fatigue*);

— soit la possibilité que, épuisées les réserves de résistance auxquelles on vient de faire recours, la répétition de la sollicitation détermine dans l'élément considéré l'augmentation progressive des contraintes jusqu'à leur faire atteindre la résistance à la cohésion et à y produire une amorce de rupture (*rupture par fatigue*).

Dans la mesure où les phénomènes de fatigue peuvent être caractérisés par ces quatre possibilités, le problème de les faire rentrer dans le cadre d'une théorie héréditaire de la résistance des matériaux peut être considéré comme résolu.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) *Voir* par exemple : R. CAZAUD, *La fatigue des métaux*, Paris, Dunod, 1948, p. 42 et suiv.

(2) *Voir* aussi : L. LOCATI, *La fatica dei materiali metallici*, Milano, Hoepli, 1950, p. 87 et suiv.

(2) R. CAZAUD, *loc. cit.*, p. 58.

(3) G. COLONNETTI, *Résistance des matériaux : état actuel et perspectives* (*Analyse des contraintes*), Laboratoire de Métallurgie physique, Poitiers (Vienne), 1961.

(4) G. COLONNETTI, *L'équilibre des corps déformables*, Paris, Dunod, 1955, p. 30 et suiv.

(5) G. COLONNETTI, *L'équilibre des corps déformables*, Paris, Dunod, 1955, p. 33.

(6) R. CAZAUD, *La fatigue des métaux*, Paris, Dunod, 1948, p. 8 et suiv.; *voir* aussi : S. A. N. COGNE, *Manuale per l'impiego e trattamento dell'acciaio*, 1941, p. III.d.2.

ZOOLOGIE. — *Description de* Cyphosaccus norvegicus *sp. n., parasite rhizocéphale de* Munidopsis tridentata (*Esmark*). Note (*) de M. **Hilbrand Boschma.**

Dans sa description du genre *Cyphosaccus*, Reinhard (¹) a donné la diagnose suivante : Grégaire; corps allongé, sous forme de V ou U; pédoncule au côté gauche. Orifice palléal un canal clos à l'extrémité, qui s'ouvre ultérieurement pour donner naissance aux larves. Testicules sacculaires, petits, situés vers l'extrémité postérieure. Vaisseaux déférents dirigés postérieurement. Glandes collétériques dans la proximité du pédoncule. Parasites de Galathéidés.

L'espèce *Cyphosaccus chacei* Reinhard, parasite de *Munida irrasa* A. Milne Edwards, a été capturée dans les parages des îles de Cuba et de la Barbade dans des profondeurs de 146 à 364 m, les quatre hôtes portant 18, 10, 15 et 1 parasites respectivement; les parasites ont la forme de V, les deux testicules sont entièrement séparés. L'espèce *Cyphosaccus cornutus* Reinhard, parasite de *Munidopsis erinacea* (A. Milne Edwards), a été capturée dans les parages de Cuba dans une profondeur de 603 m, l'hôte unique portant trois parasites; les parasites ont la forme de U, les deux testicules sont partiellement ou entièrement soudés.

Pendant une excursion d'étudiants de Biologie de l'Université de Leiden on a capturé, le 1^er^ septembre 1961, près de Hambaara, Trondheim Fjord, par dragage sur les falaises de 10 à 200 m de profondeur, deux exemplaires de *Munidopsis tridentata* (Esmark) portant des parasites qui, évidemment, appartiennent au genre *Cyphosaccus* mais se distinguent des deux espèces connues jusqu'à présent. Les caractères distinctifs se rapportent en premier lieu à la forme extérieure et à la présence d'une seule glande collétérique.

*Cyphosaccus norvegicus* sp. n.

Diagnose : Corps en forme de V ou U, mais les extrémités des deux bras fortement recourbées vers le centre du corps; les deux testicules complètement séparés; une seule glande collétérique dans la proximité du pédoncule.

Holotype : Un parasite solitaire sur le troisième segment abdominal d'une *Munidopsis tridentata* (Esmark) de 10,5 mm, longueur de la carapace.

Paratypes : Cinq parasites sur les segments abdominaux II à IV d'une *Munidopsis tridentata* (Esmark) de 15 mm, longueur de la carapace.

Localité typique de l'espèce : Trondheim Fjord, Norvège.

L'holotype (*fig.* 1 *a*) a la configuration d'une courte saucisse dont les deux extrémités se sont fortement approchées vers le centre. Le mésentère, qui détermine la face dorsale, est visible par transparence comme un ruban s'étendant de la papille de l'orifice palléal jusqu'à l'extrémité postérieure du corps, émettant une courte branche qui pénètre le pédoncule. Les

dimensions du corps sont environ 5,5×4,5×2 mm; la longueur du corps, mesuré le long de la ligne médiane du mésentère, est de 10 mm environ. La largeur du corps varie de 1 à 2 mm.

Un des paratypes (*fig.* 1 *b*) montre à peu près la forme de l'holotype quoique présentant un aspect un peu plus svelte. Cet exemplaire a les dimensions d'environ 4,5×6,5×2 mm; la longueur du corps, mesuré le long de la ligne médiane du mésentère, est de 11,5 mm environ. La largeur du corps varie de 1 à 2 mm.

Trois autres paratypes ont une forme analogue à celle des figures 1 *a* et *b*, tandis que le cinquième s'est plus ou moins déroulé, la partie moyenne du corps étant cylindrique, les extrémités du corps formant des angles droits en directions diverses (*fig.* 1 *c*). Les dimensions de cet exemplaire

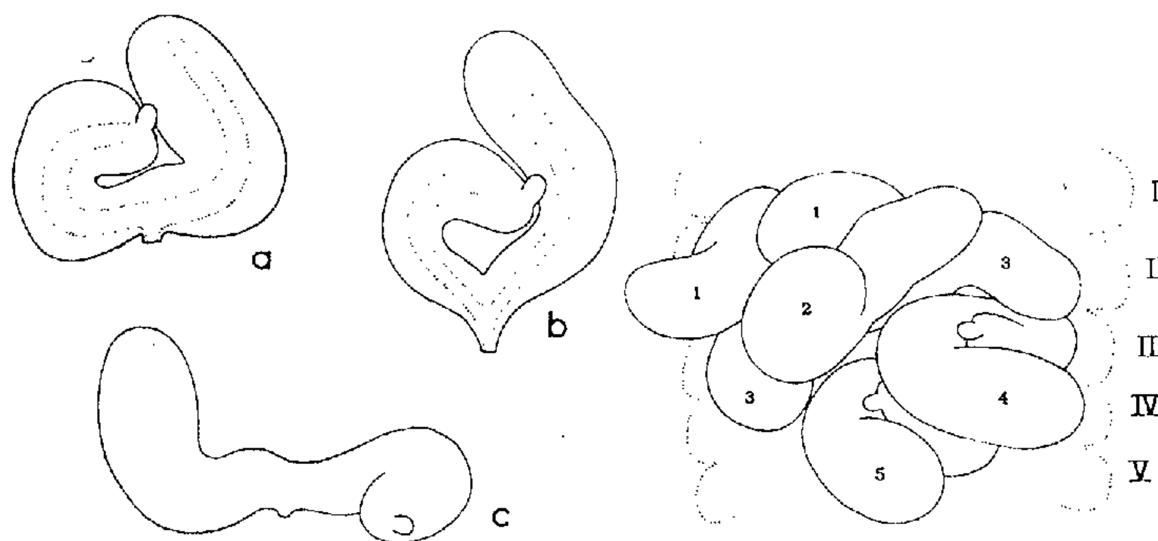



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *Cyphosaccus norvegicus* sp. n. *a*, holotype, face dorsale; *b*, un des paratypes, face dorsale; *c*, un autre paratype, face ventrale, partie antérieure recourbée. Les lignes pointillées indiquent les bordures du mésentère (G×10).

Fig. 2. — *Cyphosaccus norvegicus* sp. n. Les paratypes dans leur situation sur l'hôte. Les chiffres romains indiquent les segments de l'abdomen de l'hôte, les chiffres arabes indiquent les cinq parasites. L'exemplaire de la figure 1 *b* porte le n° 2, l'exemplaire de la figure 1 *c* le n° 3 (G×10).

sont d'environ 7,5×4×2 mm; la longueur du corps, mesuré le long de la ligne médiane du mésentère, est de 10 mm environ. La largeur du corps varie de 1 à 2 mm.

La figure 2 représente les paratypes dans leur situation sur l'abdomen de l'hôte, montrant que les parasites grégaires entre eux occupent un espace très restreint, probablement causant la forme anormale d'un des échantillons.

Quant à l'orientation de l'holotype, le parasite solitaire, la face dorsale du parasite était tournée vers la face ventrale du céphalothorax de l'hôte, la partie basale du bras antérieur s'étendant vers le côté gauche de l'hôte. Il est bien curieux aussi que dans tous les spécimens grégaires de la nouvelle espèce le bras antérieur s'étendait vers le côté gauche de l'hôte (ultérieurement, à cause de la torsion excessive de ce bras, la papille de l'orifice palléal, formant l'extrémité antérieure du corps, s'est tournée vers le côté

droit de l'hôte). Au contraire, Reinhard [1] a constaté que dans *Cyphosaccus cornutus* l'orientation par rapport à l'hôte n'est pas constante, deux de ses spécimens avaient le bras antérieur tourné vers le côté gauche de l'hôte, le troisième ayant ce bras en direction inverse.

Dans sa description des deux autres espèces du genre *Cyphosaccus*, Reinhard mentionne que la longueur du corps de *C. chacei* est de 5 à 6 mm, celle de *C. cornutus* de 8 mm. Dans les deux espèces la largeur du corps est de 1 mm environ. La nouvelle espèce décrite en haut, dont les trois exemplaires examinés en détail ont une longueur totale (mesurés dans le même sens que ceux de Reinhard) de 10 à 11,5 mm, et ont une largeur variant de 1 à 2 mm, est par conséquent d'une forme plus robuste que les parasites obtenus dans les eaux des Indes occidentales.

*Cyphosaccus norvegicus* occupe une place tout à fait exceptionnelle dans la famille des Peltogastridés parce que l'espèce est caractérisée par la présence d'une seule glande collétérique. L'organisation interne a été étudiée sur des coupes sériées en bonne condition, chaque série présentant une glande collétérique bien distincte et aucune trace d'une autre. Néanmoins, les autres caractères spécifiques correspondent entièrement à ceux des deux espèces décrites par Reinhard : la glande collétérique se trouve dans la proximité du pédoncule, les petits testicules de forme sacculaire sont situés dans la région postérieure du corps, et la forme extérieure et la position du mésentère concordent en grande partie avec celles de l'espèce *Cyphosaccus cornutus*. Actuellement il semble justifiable de placer l'espèce nouvelle dans le genre *Cyphosaccus* n'en déplaise la présence d'une seule glande collétérique.

Il est intéressant de noter que chacune des trois espèces du genre *Cyphosaccus* paraît être le parasite d'une seule espèce d'hôte : *C. chacei* Reinhard a été trouvé sur quatre *Munida irrasa* A. Milne Edwards, *C. cornutus* Reinhard sur une *Munidopsis erinacea* (A. Milne Edwards) et *C. norvegicus* sp. n. sur deux *Munidopsis tridentata* (Esmark). Le nombre de parasites étudiés appartenant au genre *Cyphosaccus* est cependant insuffisant pour se décider à une indication de spécificité parasitaire.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) E. G. Reinhard, *Proc. U. S. Nat. Mus.*, 108, n° 3403, 1958, p. 295-307.

*(Rijksmuseum van Natuurlijke, Historie, Leiden, Pays-Bas.)*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Complétions d'un anneau local dans certaines topologies.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lafon**, présentée par M. René Garnier.

Complétions d'un anneau local dans deux topologies liées respectivement à la complétion usuelle et à l'hensélisation.

1. *C-topologie.* — On désigne par A un anneau local nœthérien, par $m$ son idéal maximal, par E un A-module de type fini, par $\hat{A}$ et $\hat{E}$ les complétés respectifs de A et E dans la topologie $m$-adique. Soient $C$ (E) l'ensemble des idéaux $a$ de A tels que le A-module $E/aE$ soit complet dans la topologie $m$-adique, $C'$ (E) l'ensemble des sous-modules F de E tels que le A-module E/F soit complet dans la topologie $m$-adique.

Des équivalences pour un idéal $a$ de A entre :

(1) $a$ appartient à $C$ (E);

(2) $\hat{E} = E + a\hat{E}$;

on déduit, que si $a$ et $a'$ appartiennent à $C$ (E), il en est de même de $aa'$. En particulier, si $a$ appartient à $C$ (E), il en est de même de $a^n$ pour tout entier naturel $n$. En tenant compte de ce que le complété $a$-adique $\hat{E}_a$ de E s'identifie à $\varprojlim (E/a^n E)$, on voit que (1) et (2) sont équivalents à

(3) $\hat{E}_a = \hat{E}$.

De la même façon, on déduit des équivalences pour un sous-module F de B entre :

(1′) F appartient à $C'$ (E);

(2′) $\hat{E} = E + \hat{F}$

et des propriétés de $C$ (E), les lemmes suivants :

Lemme 1. — *Si* F *et* F′ *appartiennent à* $C'$ (E), *il en est de même de* $F \cap F'$.

Lemme 2. — *Si* $a$ *appartient à* $C$ (E) *et* F *à* $C'$ (E), $aF$ *appartient à* $C'$ (E).

Lemme 3. — *Sous les hypothèses du lemme* 2, $a$ *appartient à* $C$ (F) *et donc* $\hat{F}_a = \hat{F}$.

Lemme 4. — *Sous les hypothèses du lemme* 2, *le complété de* E *dans la topologie* $aF$*-adique (dans laquelle un système fondamental de voisinages de* o *est formé des sous-modules* $a^n F$) *s'identifie à* $\hat{E}$.

Nous obtenons enfin :

Théorème 1. — *On munit* E *de la topologie dans laquelle un système fondamental de voisinages de* o *est formé des sous-modules* F *tels que* E/F *soit complet dans la topologie* $m$*-adique.*

*Le complété de* E *dans cette topologie s'identifie au complété m-adique* Ê.

On montre, en effet, que ce complété s'identifie à l'intersection des complétés de E dans les topologies $a$F-adiques où $a$ parcourt $C$(E) et F parcourt $C'$(E). •

*Remarque.* — Il peut se faire que $C$(E) contienne tous les idéaux de A sans que A soit complet.

On obtient, d'autre part, le résultat suivant :

*Pour que l'anneau local* A *soit complet, il faut et il suffit que, pour tout idéal premier p associé à* (o), *l'anneau local* A/$p$ *soit complet.*

Enfin, remarquons que si l'idéal premier $p$ appartient à $C$(A), l'idéal $p\hat{A}$ est premier.

2. *H-topologie.* — Proposition. — *Soient* ($A'$, $a'$) *un couple tel que* $a'$ *soit contenu dans le radical de* $A'$, (A, $a$) *un couple dominé par* ($A'$, $a'$), S *la partie multiplicative* 1 + $a$.

1° *Le couple* ($A_S$, $a_S$) *domine* (A, $a$), *est dominé par* ($A'$, $a'$) *et est tel que* $a_S$ *soit contenu dans le radical de* $A_S$.

2° *Si le couple* (B, $b$) *est tel que* $b$ *soit contenu dans le radical de* B, *que* (B, $b$) *domine* (A, $a$) *et que* B *soit un sous-anneau de* $A'$, *le couple* (B, $b$) *domine* ($A_S$, $a_S$).

3° *Si le couple* (A, $a$) *est hensélien, il en est de même du couple* ($A_S$, $a_S$).

On obtient 3° en associant au polynome unitaire $f$(X) de degré $n$ à coefficients dans $A_S$ le polynome unitaire F(Y) à coefficients dans A défini par $F(Y) = s^n f(Y/s)$ si l'élément $s$ de S est un dénominateur commun pour les coefficients de $f$(X).

Si avec les notations de (1), on désigne par ($A_h$, $a_h$) le couple obtenu à partir de ($A_\omega$, $a_\omega$) comme ci-dessus, on obtient ce qu'on appellera la ($A'$, $a'$)-hensélisation de Nagata de (A, $a$). On obtient des résultats analogues au théorème 1 et à la proposition 3 de (1).

En particulier, on considérera le couple $(\tilde{A}, a)$ obtenu à partir de l'hensélisation, couple appelé hensélisation de Nagata. On obtient un théorème analogue au théorème 2 ([3]).

Dans le cas où A est local d'idéal maximal $a$, l'anneau $\tilde{A}$, qui est local, coïncide avec l'hensélisation telle qu'elle est définie dans ([2]). Il est nœthérien, en vertu d'un résultat de M. Nagata.

En s'appuyant sur le fait qu'*un homomorphisme surjectif d'un anneau nœthérien sur lui-même est injectif*, on démontre la formule $(\widetilde{A/b}) = \tilde{A}/b\tilde{A}$ *pour tout idéal* $b$ *de* A.

Nous reprenons les notations de 1. On désigne par $H$ l'ensemble des idéaux $a$ de A tels que l'anneau local A/$a$ soit hensélien. Il y a équivalence, d'après ce qui précède entre :

(1) $a$ *appartient à* $H$.

(2) $\tilde{A} = A + a\tilde{A}$.

On en déduit que si $a$ et $a'$ appartiennent à $H$, il en est de même de $aa'$. En particulier, si $a$ appartient à $H$, il en est de même de $a^n$ pour tout entier naturel $n$ et (1) et (2) sont équivalents à

(3) *Le couple* $(\hat{A}_a, m\hat{A}_a)$ *est hensélien.*

On obtient ainsi

THÉORÈME 2. — *On munit* A *de la topologie dans laquelle un système fondamental de voisinages de* o *est formé des idéaux* $a$ *de* A *tels que* $A/a$ *soit hensélien. Si* $\hat{A}_H$ *est le complété correspondant de* A, *le couple* $(\hat{A}_H, m\hat{A}_H)$ *est hensélien et domine* (A, $m$).

Il n'est pas vrai, en général, que $\hat{A}_H$ coïncide avec $A^*$ hensélisation ou $\tilde{A}$ hensélisation de Nagata.

Soit, en effet, $\mathbf{C}$ le corps des complexes et prenons $A = \mathbf{C}[X]_{(X)}$. Alors, $\hat{A}_H = \hat{A} = \mathbf{C}[[X]]$, anneau des séries formelles qui, n'étant pas algébrique sur A, ne peut être l'hensélisation de A.

Il peut arriver, bien entendu, que $\hat{A}_H$ soit différent de $\hat{A}$. Dans le cas où $A = \mathbf{C}\{\{X\}\}$, anneau des séries convergentes, $\hat{A}_H$ coïncide avec A et $\hat{A}$ est l'anneau $\mathbf{C}[[X]]$.

Enfin, *pour que l'anneau local* A *soit hensélien, il faut et il suffit que pour tout idéal premier* $p$ *associé à* (o), *l'anneau local* $A/p$ *soit hensélien.*

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J.-P. LAFON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2978.

(2) M. NAGATA, *On the theory of henselian rings*. III. *Memoirs of the College of Science*, University of Kyoto, séries A, 32, Maths. nº 1, 1959.

(3) Nous nous proposons dans une publication ultérieure de résoudre les problèmes universels posés dans (1) en s'affranchissant des hypothèses nœthériennes et d'expliquer le lien avec la théorie de M. Nagata.

(*Université de Montpellier.*)

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur la multiplication cohomotopique dans les espaces de Banach.* Note (*) de M. **Andrzej Granas**, présentée par M. Jean Leray.

Soit $E_\infty$ un espace de Banach à dimension infinie. Nous désignons par $P_0$ l'espace $E_\infty$ diminué du point O.

Soit X, $Y \subset E_\infty$. On appelle *champ vectoriel compact* sur X dans Y une application $f : X \to Y$ si elle peut être représentée sous la forme

$$f(x) = x - F(x), \qquad x \in X,$$

où $F : X \to E_\infty$ est une application compacte (¹). Nous notons $\mathfrak{C}(Y^X)$ l'ensemble des champs compacts sur X dans Y.

Soient $f$, $g : X \to Y$ deux champs vectoriels compacts. On dit que $f$ et $g$ sont *homotopes* s'il existe une application $h : X \times I \to Y$ telle que :

(i) $h(x, 0) = f(x)$ et $h(x, 1) = g(x)$ pour tout $x \in X$;

(ii) $h(x, t) = x - H(x, t)$ pour tout $(x, t) \in X \times I$,

où $H : X \times I \to E_\infty$ est une application compacte. Nous notons $[f]$ la *classe d'homotopie* du champ $f$ (c'est-à-dire l'ensemble de tous les champs compacts homotopes à $f$). En classant les éléments de $\mathfrak{C}(Y^X)$ en classes d'homotopie on définit une décomposition de $\mathfrak{C}(Y^X)$ en classes disjointes. Dans le cas où $Y = P_\infty$ nous désignons la famille de ces classes par $\pi^\infty(X)$.

Soit X un sous-ensemble fermé et borné de $E_\infty$, U une composante bornée de $E_\infty - X$, et $f$ un champ compact sur X dans $P_\infty$. On nomme U *composante inessentielle* pour $f$ s'il existe un champ compact $\bar{f}$ sur $X \cup U$ dans $P_\infty$ tel que $f \subset \bar{f}$ [c'est-à-dire $f(x) = \bar{f}(x)$ pour tout $x \in X$]. Sinon, on nomme U *composante essentielle* pour $f$.

Lemme. — X *étant un sous-ensemble fermé et borné de* $E_\infty$, *soit* $f$ *un champ compact sur* X *dans* $P_\infty$. *Le nombre des composantes bornées de* $E_\infty - X$ *qui sont essentielles pour* $f$ *est fini.*

*Définition de multiplication cohomotopique dans* $\pi^\infty(X)$. — X étant un sous-ensemble fermé et borné de $E_\infty$, soient $\alpha$, $\beta \in \pi^\infty(X)$ et $f_\alpha \in \alpha$, $f_\beta \in \beta$, $f_\alpha(x) = x - F_\alpha(x)$, $f_\beta(x) = x - F_\beta(x)$, $x \in X$. Soit $U_1, U_2, \ldots, U_k$ la suite finie de composantes bornées de $E_\infty - X$ qui sont essentielles pour $f_\alpha$ ou pour $f_\beta$; soit $x_i \in U_i$ pour $i = 1, 2, \ldots, k$.

Sans restreindre la généralité on peut admettre que $F_\alpha : X \to E_n$, $F_\beta : X \to E_n$, où $E_n$ est un sous-espace de $E_\infty$ à $n$-dimensions tel que $x_1, x_2, \ldots, x_k \in E_n$. Soient

$$X_{(n)} = X \cap E_n, \qquad f_{\alpha(n)} = f_\alpha \mid X_{(n)}, \qquad f_{\beta(n)} = f_\beta \mid X_{(n)}.$$

On a

$$f_{\alpha(n)}, f_{\beta(n)} : \; X_{(n)} \to E_n - \{0\} \qquad \text{alors} \quad [f_{(\alpha n)}], [f_{(\beta n)}] \in \pi^{n-1}(X_{(n)})$$

où $\pi^{n-1}(X_{(n)})$ désigne le $(n-1)^{\text{ième}}$ groupe de cohomotopie de $X_{(n)}$ [2]. Soit $f_{\alpha\beta(n)} : X_{(n)} \to E_n - \{0\}$ une application telle que

$$f_{\alpha\beta(n)} \in [f_{\alpha(n)}].[f_{\beta(n)}] \in \pi^{n-1}(X_{(n)}).$$

L'application $f_{\alpha\beta(n)}$ se laisse étendre à un champ vectoriel compact $f_{\alpha\beta} : X \to P_\infty$ sur X dans $P_\infty$, de façon que chaque composante bornée U de $E_\infty - X$ différente de $U_1, \ldots, U_k$ soit inessentielle pour $f_{\alpha\beta}$. Posons

$$\alpha.\beta = [f_\alpha].[f_\beta] = [f_{\alpha\beta}] \in \pi^\infty(X).$$

La classe d'homotopie $[f_{\alpha\beta}]$ est déterminée de façon univoque : elle ne dépend que des classes d'homotopie $[f_\alpha]$ et $[f_\beta]$. On appelle composition $(\alpha, \beta) \to \alpha.\beta$ la *multiplication cohomotopique* des classes.

THÉORÈME 1. — *La multiplication cohomotopique des classes* $\alpha, \beta \in \pi^\infty(X)$ *définit sur* $\pi^\infty(X)$ *une loi du groupe abélien.*

THÉORÈME 2 [3]. — X *étant un sous-ensemble fermé et borné de* $E_\infty$ *soit* $U_1, U_2, \ldots, U_\tau, \ldots$ *la suite (finie ou transfinie) de toutes les composantes bornées de* $E_\infty - X$; *soit* $x_\tau \in U_\tau$. *Le groupe* $\pi^\infty(X)$ *est libre et a pour base les classes d'homotopie des translations*

$$[(x - x_1) \mid X], \quad [(x - x_2) \mid X], \quad \ldots, \quad [(x - x_\tau) \mid X], \quad \ldots.$$

Soient X et Y deux sous-ensembles bornés et fermés de $E_\infty$. On dit que X et Y sont *homéomorphes au sens étroit* s'il existe une application bicontinue $h$ de X sur Y telle que $h \in \mathfrak{C}(Y^X)$.

THÉORÈME 3. — *Si* X *et* Y *sont homéomorphes au sens étroit on a l'isomorphisme*

$$\pi^\infty(X) \approx \pi^\infty(Y).$$

On en déduit le théorème d'invariance :

CORROLAIRE [4]. — *Soient* X *et* Y *deux sous-ensembles bornés et fermés de* $E_\infty$ *qui sont homéomorphes au sens étroit. Alors la puissance de la famille des composantes de* $E_\infty - X$ *est égale à celle des composantes de* $E_\infty - Y$.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) C'est-à-dire $\overline{F(X)}$ est compact.

(2) *Voir* par exemple C. KURATOWSKI, *Topologie*, II, Appendice I, Warszawa, 1961.

(3) Généralisation d'un théorème dû à M. K. BORSUK, *Fund. Math.*, 33, 1950 p. 217-241.

(4) Théorème dû à M. J. LERAY, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1082.

TOPOLOGIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certaines variétés triangulables sans structures différentiables.* Note (*) de M. **Kilambi Srinivasacharyulu**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soient $f_1 : S_m \rightarrow SO_{n+1}$, $f_2 : S_n \rightarrow SO_{m+1}$ deux applications différentiables telles que $f_1(S_m) \subset SO_n \subset SO_{n+1}$, $m = 4r - 1$, $n = 4(k-r) - 1$; soit $f : S_m \times S_n \rightarrow S_m \times S_n$ défini par $(x, y) \leftrightarrow (x', y')$ où $y' = f_1(x).y$, $x' = f_2(y')^{-1}.x$ pour $x \in S_m$, $y \in S_n$. Milnor a construit dans (¹), une variété différentiable bord $M_{4k-1}$ combinatoirement équivalente à $S_{4k-1}$; la variété différentiable $W_{4k}$ dont le bord est $M_{4k-1}$, est obtenue par arrondissement des angles de l'espace $W_1 = (D_{4r} \times D_{4(k-r)} \cup D_{4r} \times D_{4(k-r)} \cup D_{4r} \times D_{4(k-r)})$ d'après l'identification de $(S_{4r-1} \times D_{4(k-r)})$ avec $(S_{4r-1} \times D_{4(k-r)})$ par $f_1 : (x, y) \rightarrow (x', y')$ où $x = x'$, $y' = f_1(x).y$ et $(D_{4r} \times S_{4(k-r)-1})$ avec $(D_{4r} \times S_{4(k-r)-1})$ par $(x', y') \leftarrow (x'', y'')$ où $y' = y''$, $x' = f_2(y'').x''$. $W_{4n}$ vérifie : 1° $H^i(W_{4k}; Z) = 0$ sauf pour $i = 0, 4r, 4(k-r), 4k$; 2° l'index $I(W_{4k})$ est nul. Milnor a défini un invariant $\lambda'$ pour chaque variété différentiable orientée M homéomorphe à $S_{4k-1}$ (²); Smale a montré (³) que si $\lambda'(M) = 0$, M est difféomorphe à $S_{4k-1}$ pour $k > 1$. Nous avons le

Théorème 1. — *Les sphères topologiques $M_{4k-1}$ de Milnor ne sont pas difféomorphes à $S_{4k-1}$ pour $k > 1$ et $k \neq 3$, si $W_{4k}$ est une $\pi$-variété.*

Corollaire. — *L'invariant $\lambda(M_{4k-1})$ est un multiple de $\lambda(M^0_{4k-1})$ si $M_{4k-1}$ est le bord d'une $\pi$-variété.*

Soit $W^0_{4k}$ la variété différentiable parallélisable construite dans (⁴) telle que $I(W^0_{4k}) = 8$; le bord $\partial W^0_{4k} = M^0_{4k-1}$ est une sphère topologique tel que $\lambda'(M^0_{4k-1}) = 1$. On sait que $M_{4k-1}$ est J-équivalent à la somme connexe de $t$ exemplaires de $M^0_{4k-1}$, donc difféomorphes (³); utilisant le théorème de l'index (⁵) et l'intégrité du Â-genre (⁶), on démontre que l'invariant $\lambda'(M_{4k-1})$ est égal à $\pm p_r(f_1) p_{k-r}(f_2) s_r s_{k-r} \{[(2^{2k-1} - 1)/2^4(2^{2r-1} - 1)(2^{2(k-r)-1} - 1)] - 1\}$, où $s_i$ est le coefficient de la classe de Pontrjagin $p_i$ dans le polynome de Hirzebruch $L_i$; ceci démontre le théorème. Il en résulte que chaque structure différentiable sur $M_{4k-1}$ est isomorphe à celle d'une somme connexe d'exemplaires de $M^0_{4k-1}$, donc le corollaire.

2. Soit $V_{4k}$ la variété combinatoire compacte et close obtenue par recollement de $W_{4k}$ et de la boule $D_{4k}$ le long de $\partial W_{4k}$ et $\partial D_{4k}$ au moyen d'un homéomorphisme semi-linéaire de $\partial W_{4k}$ sur $S_{4k-1}$; on a $\pi_i(V_{4k}) = Z$ pour $i = 4r, 4(k-r), 4k$ est nul pour les autres valeurs de $i$. On a le

Théorème 2. — *Chaque variété différentiable compacte close $V_{4k}$ telle que $\pi_i(V_{4k}) = Z$ pour $i = 4r$ $(r \neq 0)$, $4(k-r)$, $4k$ et $\pi_i(V_{4k}) = 0$ pour les autres valeurs de $i$, est obtenue par recollement d'une variété différentiable $W_{4k}$ construite dans le paragraphe 1 avec la boule $D_{4k}$ le long de $\partial W_{4k}$ et $\partial D_{4k}$ au moyen d'un difféomorphisme de $\partial W_{4k}$ sur $S_{4k-1}$ pour $k \geq 2$.*

Les théorèmes 1 et 2 entraînent :

COROLLAIRE. — *Si la variété différentiable* $W_{4k}$ *est une* $\pi$*-variété, alors la variété combinatoire compacte close* $V_{4k}$ *n'admet aucune structure différentiable pour* $k > 1$ *et* $k \neq 3$.

*Démonstration.* — Soit $f$ une « bonne » (nice) fonction sur $V_{4k}$ avec les nombres type nuls sauf pour les nombres $m_0$, $m_{4r}$, $m_{4(k-r)}$, $m_{4k}$ et tel que $m_0 = m_{4k} = 1$ [*cf.* théorème C ([3])]; puisque la caractéristique d'Euler-Poincaré de $V_{4k}$ est égale à $\sum_i (-1)^i m_i$ d'après la théorie de Morse, on a $m_{4(k-r)} = m_{4k} = 1$; une telle fonction existe d'après un résultat non publié de Smale ([7]). D'après (7.2) de ([3]), $X = f^{-1}[0, 4r+1/2] \in \mathcal{H}(4k, 1, 4r)$ et $X' = f^{-1}[0, 4(k-r)+1/2] \in \mathcal{H}(4k, 1, 4k-4r)$; $V_{4k} - D_{4k}$ est difféomorphe à $X'$. X est obtenu à partir de la somme $D_{4k} \cup (D_{4r} \times D_{4(k-r)})$ par identification de $\partial D_{4r} \times D_{4(k-r)}$ avec son image par $f' : \partial D_{4r} \times D_{4(k-r)} \to \partial D_{4k}$; on en déduit une application $g : S_{4r} \to X$. Supposons que $g : S_{4r} \to X'$ soit un plongement différentiable et soit U un voisinage tubulaire de $S_{4r}$ dans $X'$; U est fibré en boules $D_{4(k-r)}$ sur $S_{4r}$; la suite exacte d'homotopie

$$\pi_{4r-1}(SO_{4(k-r)-1}) \to \pi_{4r-1}(SO_{4(k-r)}) \to \pi_{4r}(S_{4(k-r)-1}) = 0 \qquad (k > 2r)$$

montre que chaque $f'' : S_{4r-1} \to SO_{4(k-r)+1}$ est homotope à une application $h : S_{4r-1} \to SO_{4(k-r)-1}$; donc $\partial U$ est combinatoirement équivalent à $S_{4k-1}$. On peut montrer que $\partial U$ et $\partial(V_{4k} - D_{4k})$ sont J-équivalents, donc ([3]) ils sont difféomorphes; il en résulte que U et $(V_{4k} - D_{4k})$ sont difféomorphes.

3. Soit $f_0 : S_{2k} \to SO_{2k}$, $k \geq 2$, une application différentiable telle que la classe d'homotopie $\bar{f}_0$ de $f_0$ vérifie $i_* \bar{f}_0 = \partial\alpha$, où $\partial : \pi_{2k+1}(S_{2k+1}) \to \pi_{2k}(SO_{2k+1})$ est le bord dans la suite exacte d'homotopie de $(SO_{2k+2}/SO_{2k+1})$ et $i : SO_{2k} \to SO_{2k+1}$ est l'inclusion ($\alpha$ est un générateur de $\pi_{2k+1}(S_{2k+1})$. Posons que $f_1 = f_2 = i.f_0$; on a un difféomorphisme $h : S_{2k} \times S_{2k} \to S_{2k} \times S_{2k}$ définie par $(x, y) \leftrightarrow (x', y')$ où $y' = f_1(x).y$, $x = f_2(y').x'$. Une construction analogue à $W_{4k}$ dans le paragraphe 1 donne une variété différentiable $W_{4k+2}$ dont le bord est une sphère combinatoire $M_{4k+1}$. Soit $V_{4k+2}$ une variété combinatoire compacte close obtenue par recollement de $W_{4k+2}$ et de la boule $D_{4k+2}$ le long de $\partial W_{4k+2}$ et $\partial D_{4k+2}$ au moyen d'un homéomorphisme semi-linéaire de $\partial W_{4k+2}$ sur $S_{4k+1}$; $V_{4k+2}$ est $2k$-connexe et $\pi_{2k+1}(V_{4k+2}) = Z+Z$. Nous avons le

THÉORÈME 3. — *Chaque variété différentiable compacte, close* $V_{4k+2}$, $k \geq 2$, *telle que :* 1° $V_{4k+2}$ *est* $2k$*-connexe;* 2° $\pi_{2k+1}(V_{4k+2}) = Z + Z$, *peut être obtenue par recollement d'une variété différentiable* $W_{4k+2}$ *construite au-dessus avec la boule* $D_{4k+2}$ *le long de* $\partial W_{4k+2}$ *et* $\partial D_{4k+2}$ *au moyen d'un difféomorphisme de* $\partial W_{4k+2}$ *sur* $S_{4k+1}$.

Ce théorème est à comparer avec (8). D'après le théorème C de Smale (3), $V' = V_{4k+2} - \mathring{D}_{4k+2}$ est un corps ansé (handlebody), un élément de $\mathcal{H}(4k+2, 2, 2k+1)$; le théorème résulte d'après un raisonnement analogue à celui du paragraphe 2.

Soit $W_{10}$ la variété différentiable construite par Kervaire dont le bord $\partial W_{10}$ est homéomorphe à $S_9$; la variété $K^0 = W_{10} \cup D_{10}$ obtenue en identifiant les bords $\partial W_{10}$ et $\partial D_{10}$ par rapport à un homéomorphisme semi-linéaire est une variété combinatoire compacte, close, 4-connexe et telle que $\pi_5(K^0) = Z + Z$. On a le (9)

Corollaire. — *La variété de Kervaire* $K^0$ *n'admet aucune structure différentiable.*

L'existence de variétés combinatoires compactes closes $M_{4k+2}$, $k > 2$, qui n'admettent aucune structure différentiable sera montrée dans une prochaine publication.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J. W. Milnor, *Amer. J. Math.*, 81, 1960, p. 962-972.

(2) J. W. Milnor, *Differentiable manifolds which are homotopy spheres*, mimeographed notes, Princeton, 1959.

(3) S. Smale, *Ann. Math.*, 74, 1961, p. 391-406.

(4) *Loc. cit.* in (2), § 4.

(5) F. Hirzebruch, *Neue topologische methoden in der algebraischen geometrie*, Springer, 1956.

(6) A. Borel et F. Hirzebruch, *Amer. J. Math.*, 82, 1960, p. 491-504.

(7) Je dois cette Communication à M. Reinhart.

(8) I. Tamura, *J. Math. Soc. Japan.*, 13, 1961, p. 377-386 (sous presse).

(9) M. Kervaire, *Comm. Math. Helv.*, 34, 1960, p. 257-270.

(15, *boulevard Jourdan, Paris*, 14e.)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude géométrique de la régression linéaire multiple.* Note (*) de M^lle **Jeanine Ulmo**, présentée par M. Maurice Fréchet.

L'auteur montre comment des considérations géométriques permettent de démontrer aisément et d'énoncer sous forme concrète les principaux résultats de la théorie de la régression.

Dans le modèle de régression

(1) $$\vec{y} = X\vec{\beta} + \vec{\varepsilon},$$

où $\vec{y}$ et $\vec{\varepsilon} \in R^n$, $\vec{\beta} \in R^p$, X est une matrice $(n, p)$ donnée de rang $r \leqq p < n$ associée à l'application linéaire $f$ de $R^p$ dans $R^n$, l'estimation des moindres carrés (e. m. c.) $\vec{Y'}$ de $\vec{Y} = X\vec{\beta} \in V^r = f(R^p)$ est la projection orthogonale (proj. orth.) de $\vec{y}$ sur $V^r$, tandis que l'erreur résiduelle $\vec{e} = \overrightarrow{y - Y'}$ est la proj. orth. de $\vec{y}$ sur $U^{n-r}$ supplémentaire de $V^r$ dans $R^n$. Les e. m. c. $\vec{b}$ de $\vec{\beta}$ sont alors les images réciproques $\vec{b} = f^{-1}(\overrightarrow{Y'})$. $\vec{\beta}$ n'est donc « estimable » que si $f$ est biunivoque, i. e. si $r = p$, condition qui est en général réalisée dans la régression, mais non dans les plans d'expérience. Pour avoir une estimation unique de $\vec{\beta}$, il faut lui imposer d'appartenir à un sous-espace $B^r$ complémentaire de $C^{p-r} = f^{-1}(0)$.

Cette interprétation géométrique permet de démontrer très rapidement les principales propriétés des e. m. c., par exemple :

1° *Propriétés purement algébriques :* $\vec{Y'}$, $\vec{b}$ (1) et $\vec{e}$ sont des fonctions linéaires de $\vec{y}$ dont les rangs sont $r$, $r$ et $n - r$. $\vec{Y'}.\vec{e} = 0$ et $\overrightarrow{y - Y_0}^2 = \overrightarrow{Y' - Y_0}^2 + \vec{e}^2$, quel que soit $\vec{Y_0} = X\vec{\beta_0}$.

2° *Propriétés liées à la distribution* $N(X\vec{\beta}, \sigma^2 I_n)$ *de* $\vec{y}$. — $\vec{Y'}$ et $\vec{e}$ ont respectivent des distributions « de type » ($\simeq$) $N(X\vec{\beta}, \sigma^2 I_r)$ et $N(0, \sigma^2 I_{n-r})$ et sont indépendantes en probabilité (i. e. p.). [$\vec{v} \in R^n$ a une distribution de type $N(\vec{V}, \sigma^2 I_p)$ s'il est possible par un changement de base orthonormée de $R^n$, de donner à $\overrightarrow{v - V}$ les composantes $u'_i$ telles que $u'_i = 0$ pour $i > p$ et $u'_1, u'_2, \ldots, u'_p$ soient des variates $N(0, \sigma^2)$ deux à deux i. e. p., *cf.* (2)]. On a donc $Q_E = \vec{e}^2 = \sigma^2 \chi^2_{n-r}$ et $Q_{b-\beta_0} = \overrightarrow{Y' - Y_0}^2 = \sigma^2 \chi'^2_r \left[\overrightarrow{X(\beta - \beta_0)}^2 / 2\right]$ ces deux variates étant i. e. p. On a en particulier $E(\vec{e}^2) = (n - r)\sigma^2$ et $Q_{b-\beta} = \overrightarrow{X(b - \beta)}^2 = \sigma^2 \chi^2$.

3° *Propriétés liées à* $E(\vec{y}) = X\vec{\beta}$ *et* $\mathfrak{M}_{\vec{y}} = \sigma^2 I_n$. — Comme les moyennes et les matrices des variances covariances ($\mathfrak{M}$) de $\vec{Y'}$, $\vec{b}$ et $\vec{e}$ ne dépendent que de $E(\vec{y})$ et de $\mathfrak{M}_{\vec{y}}$, il suffit d'avoir $E(\vec{y}) = X\vec{\beta}$ pour que $E(\vec{b}) = \vec{\beta}$ et $E(\vec{e}) = 0$ et d'avoir en outre $\mathfrak{M}_{\vec{y}} = \sigma^2 I_n$ pour que $\vec{Y'}$ ou $\vec{b}$ et $\vec{e}$ soient non corrélés et qu'on ait

$$E(\vec{e}^{\,2}) = (n-r)\sigma^2 \quad \text{et} \quad E\left[\overrightarrow{X(b-\beta_0)}^2\right] = \sigma^2\left[r + \overrightarrow{X(\beta-\beta_0)}^2\right].$$

Dans le cas où les éléments de la matrice X sont aléatoires (corrélation), les résultats précédents restent vrais à condition d'être considérés comme conditionnels à X. Cependant ceux qui ne font pas intervenir X sont également vrais marginalement. C'est le cas, par exemple, de $E(\vec{b}) = \vec{\beta}$, $E(\vec{e}) = 0$, de la non-corrélation de $\vec{e}$ avec $\overrightarrow{Y'-Y}$ ou $\vec{b}$, de $E(\vec{e}) = (n-r)\sigma^2$. Si $\vec{y}$ est normal, on a aussi $Q_E = \vec{e}^{\,2} = \sigma^2\chi^2_{n-r}$ et $Q_{b-\beta} = \overrightarrow{X(b-\beta)}^2 = \sigma^2\chi^2_r$ avec indépendance de $Q_E$ et $Q_{b-\beta}$, etc.

*Tests d'hypothèses.* — On peut donner une démonstration géométrique directe de la méthode générale de test d'une sous-hypothèse linéaire $H_1$ sur les coefficients de régression et en déduire des interprétations utiles pour les applications pratiques [*cf.* (²), section I].

$H_1$ peut toujours se mettre sous la forme $\vec{\gamma} = \vec{\gamma}_0$, $\vec{\gamma}_0$ étant donné, où $\vec{\gamma}$ et $\vec{\delta}$ sont les composantes de $\vec{\beta}$ sur deux sous-espaces complémentaires $\Gamma$ et $\Delta$ de $R^r$. A cette décomposition de $\vec{\beta}$ et $R^p$ correspond la décomposition $\vec{Y} = \vec{Y}_1 + \vec{Y}_2$ avec $\vec{Y}_1 \in V_1^q = f(\Gamma)$ et $\vec{Y}_2 \in V_2^{r-q} = f(\Delta)$. L'hypothèse qu'on teste effectivement est l'hypothèse « image » de $H_1$ : $\vec{Y}_1 = \vec{Y}_{10} = f(\vec{\gamma}_0)$ (si la restriction de $f$ à $\Gamma$ n'est pas biunivoque $\vec{Y}_1 = \vec{Y}_{10}$ n'assure pas $\vec{\gamma} = \vec{\gamma}_0$).

Soit $\vec{Y}'_{H_1} = \vec{Y}_{10} + \vec{Y}'_{2/H_1}$ l'e. m. c. de $\vec{Y}$ sous $H_1$ ($\vec{Y}'_{2/H_1}$ est la proj. orth. de $\vec{z}_{H_1} = \overrightarrow{y - Y_{10}}$ sur $V_2^{r-q}$), $\vec{e}_{H_1} = \overrightarrow{y - Y'_{H_1}}$ et $Q_{E/H_1} = \vec{e}_{H_1}^{\,2}$ la somme des carrés résiduelle sous $H_1$. Nous avons montré en (²) que $\vec{e}$ et $\overrightarrow{Y' - Y'_{H_1}}$ sont les composantes de $\vec{e}_{H_1}$ sur $U^{n-r}$ et sur $V^r$($\overrightarrow{Y' - Y'_{H_1}} \in W^q$ supplémentaire de $V_2$ dans $V_r$), de sorte que

$$G_{H_1/H_0} = \frac{\overrightarrow{Y' - Y'_{H_1}}^2}{q} : \frac{\vec{e}^{\,2}}{n-r} = \frac{Q_{E/H_1} - Q_{E/H_0}}{q} : \frac{Q_{E/H_0}}{n-r}$$

est distribuée comme $F'_{q,\,n-r}(\lambda)$ où $\lambda$ ne s'annule que si $\vec{Y}_1 = \vec{Y}_{10}$ [$H_0$ est l'hypothèse correspondant au modèle initial (1)]. $\vec{Y}'_{H_1}$ [ou $\vec{b}_{H_1} = \vec{\gamma}_0 + \vec{d}_{H_1} = f^{-1}(\vec{Y}'_{H_1})$] est alors l'e. m. c. et l'estimation du maximum

de vraisemblance (e. m. v.) de $E(\vec{Y}')$ [ou $E(\vec{b})$] sous $H_1$, tandis que $(\overrightarrow{Y' - Y'_{H_1}}^2)/q = \overrightarrow{X(b - b_{H_1})}^2/q$ est le carré moyen résiduel correspondant. Le test de la sous-hypothèse est donc un test classique de l'hypothèse d'une moyenne de la forme $\vec{Y}_{H_1} = \vec{Y}_{10} + \vec{Y}_2$ (ou $\vec{\beta}_{H_1} = \vec{\gamma}_0 + \vec{\delta}$) pour la distribution normale à $n - r$ dimensions de l'e. m. c. $\vec{Y}'$ de $\vec{Y}$ (ou d'une e. m. c. $\vec{b}$ bien choisie de $\vec{\beta}$).

L'isomorphisme entre $V_1^q$ et $W^q$ permet de montrer que le test de $H_1$ est un test classique de l'hypothèse $E(\vec{Y}'_1) = \vec{Y}_{10}$ ou $E(\vec{g}) = \vec{\gamma}_0$. Plus généralement si $H_1$ est de la forme $\vec{\gamma} = \vec{\gamma}_0 + T\vec{\alpha}$ où $\vec{\alpha} \in A^s$, le test de $H_1$ est un test classique de l'hypothèse $E(\vec{g}) = \vec{\gamma}_0 + T\vec{\alpha}$. [$\vec{g}_{H_1} = \vec{\gamma}_0 + T\tilde{a}$ est l'e. m. v. de $E(\vec{g}) = \vec{\gamma}_{H_1}$ et la vraisemblance maximale de $\vec{g}$ est $k \exp(1/2)(Q_{E/H_1} - Q_{E/H_0})/\sigma^2$].

*Orthogonalité.* — Le modèle (1) où $\vec{\beta} = \vec{\gamma} + \vec{\delta}$ avec $\vec{\gamma} \in \Gamma$, $\vec{\delta} \in \Delta$ est dit orthogonal par rapport à $\vec{\delta}$ si les e. m. c. de $\vec{\delta}$ et, par suite, l'e. m. c. de $\vec{Y}_2$ sont indépendantes de toute hypothèse relative à $\vec{\gamma}$. Pour que ceci ait lieu il faut et il suffit que $\overrightarrow{Y'_{2/H_1}} = \text{proj. sur } V_2 (\overrightarrow{y - Y_{10}})$ soit indépendant de $\overrightarrow{Y_{10}} \in V_1$ donc que $V_1$ soit orthogonal à $V_2$. (1) est alors aussi orthogonal par rapport à $\vec{\gamma}$. On déduit aisément des définitions équivalentes telles que : la non-corrélation des e. m. c. $\vec{g}$ et $\vec{d}$ de $\vec{\gamma}$ et $\vec{\delta}$, la relation $X\vec{b}^2 = X\vec{g}^2 + X\vec{d}^2$, la possibilité d'estimer $\vec{\gamma}$ et $\vec{\delta}$ en les considérant comme des régressions totales. Par ailleurs quand le modèle (1) est orthogonal par rapport à $\vec{\gamma}$ et $\vec{\delta}$, le test de $H_1$ portant exclusivement sur $\vec{\gamma}$ reste encore applicable si l'on remplace (1) par un modèle correspondant à une sous-hypothèse $H_2$ portant exclusivement sur $\vec{\delta}$. On montre facilement que les numérateurs de $G_{H_1/H_0}$ et $G_{H_1/H_2}$ sont égaux. Comme, d'autre part, $H_2$ n'est qu'un ensemble particulier de réalisations de $H_0$, on a encore sous $H_2$ : $Q_{E/H_0} = \sigma^2\chi^2_{n-r}$ et $Q_{E/H_0}$ i. e. p. de $\overrightarrow{Y' - Y'_{H_1}}^2$.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) Nous désignerons par $\vec{b}$ une estimation déterminée de $\vec{\beta}$.

(2) J. Ulmo, *Contribution à l'étude de la régression linéaire et des plans d'expérience* (*Colloque international sur le plan d'expérience*, C. N. R. S., Paris, 1961).

ASTROPHYSIQUE. — *Remarques sur le spectre d'une étoile de Wolf-Rayet de la Constellation de l'Aigle.* Note (*) de Mme **Yvette Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

L'étude spectrale d'une étoile de Wolf-Rayet, découverte par Blanco, confirme qu'il s'agit d'une étoile de la séquence du carbone. La finesse des raies, la forte intensité de C II et par contre la faiblesse de C IV permettent de l'attribuer à la sous-classe WC 8.

Sur une photographie prise au prisme objectif, Blanco (1) découvrit, en 1953, une étoile de Wolf-Rayet de magnitude approximative 10,5, située dans la Constellation de l'Aigle. Il l'attribua à la séquence du carbone.

Il m'a semblé intéressant de faire une étude spectrale de cette étoile et de préciser sa classification. Pour cela, j'ai pris trois spectres dans la région du proche infrarouge à l'aide d'un spectrographe à réseau de dispersion 250 Å/mm environ, monté sur le télescope newtonien de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Une pose de 10 h faite les 9 et 10 juillet 1961, fournit un très bon spectre, riche en raies d'émission. La figure 3 donne une reproduction de son enregistrement microphotométrique: les longueurs d'onde mesurées y sont inscrites ainsi que leurs identifications; on retrouve les raies caractéristiques des étoiles de Wolf-Rayet de la séquence du carbone qui ont déjà été trouvées lors d'études antérieures (2),(3). Les figures 1 et 2 montrent respectivement les enregistrements des spectres de H. D. 165763 et H. D. 192103, étoiles types des sous-classes WC 6 et WC 7. Ils sont obtenus avec les mêmes instruments que la Wolf-Rayet de l'Aigle. Cette dernière, comme le montrent les figures 1, 2 et 3 ne s'apparente ni aux WC 6, ni aux WC 7 : d'autre part, ses raies sont beaucoup plus fines que celles de H. D. 193103 et H. D. 165763; on voit aussi de grandes différences d'intensités des raies; il faut noter l'intensité anormalement forte de C II 7236 Å qui apparaît surexposée alors qu'elle est très faible dans les WC 6 et d'intensité moyenne dans la WC 7. D'autre part, une raie de forte intensité mesurée à 6583,1 Å s'identifie bien avec C II 6583 Å. Dans les autres Wolf-Rayet, elle apparaît comme une pointe ou une inflexion sur le contour de $H_\alpha$. Ici, la raie est fine, la pointe unique et l'on devine à peine une inflexion très proche de la base de la raie correspondant à $H_\alpha$. Enfin, il faut signaler la faible intensité de C IV 7726 et 5812 Å qui dans H. D. 192103 et H. D. 165763 au contraire sont les plus intenses du spectre. D'ailleurs les rapports d'intensités des raies C II 7236/C IV 7726 m'avaient servi de critère de classification (3) : 0,2 pour les WC 6, 0,8 pour les WC 7 et 5,3 pour les WC 8. Qualitativement, l'examen de l'enregistrement de l'étoile étudiée ici atteste la grande valeur du rapport et la classe WC 8. D'autre part, sur H. D. 164270, étoile type des WC 8, Swings et Jose (2) ont mesuré la forte raie de C II à 6581,8 et trouvent que son intensité

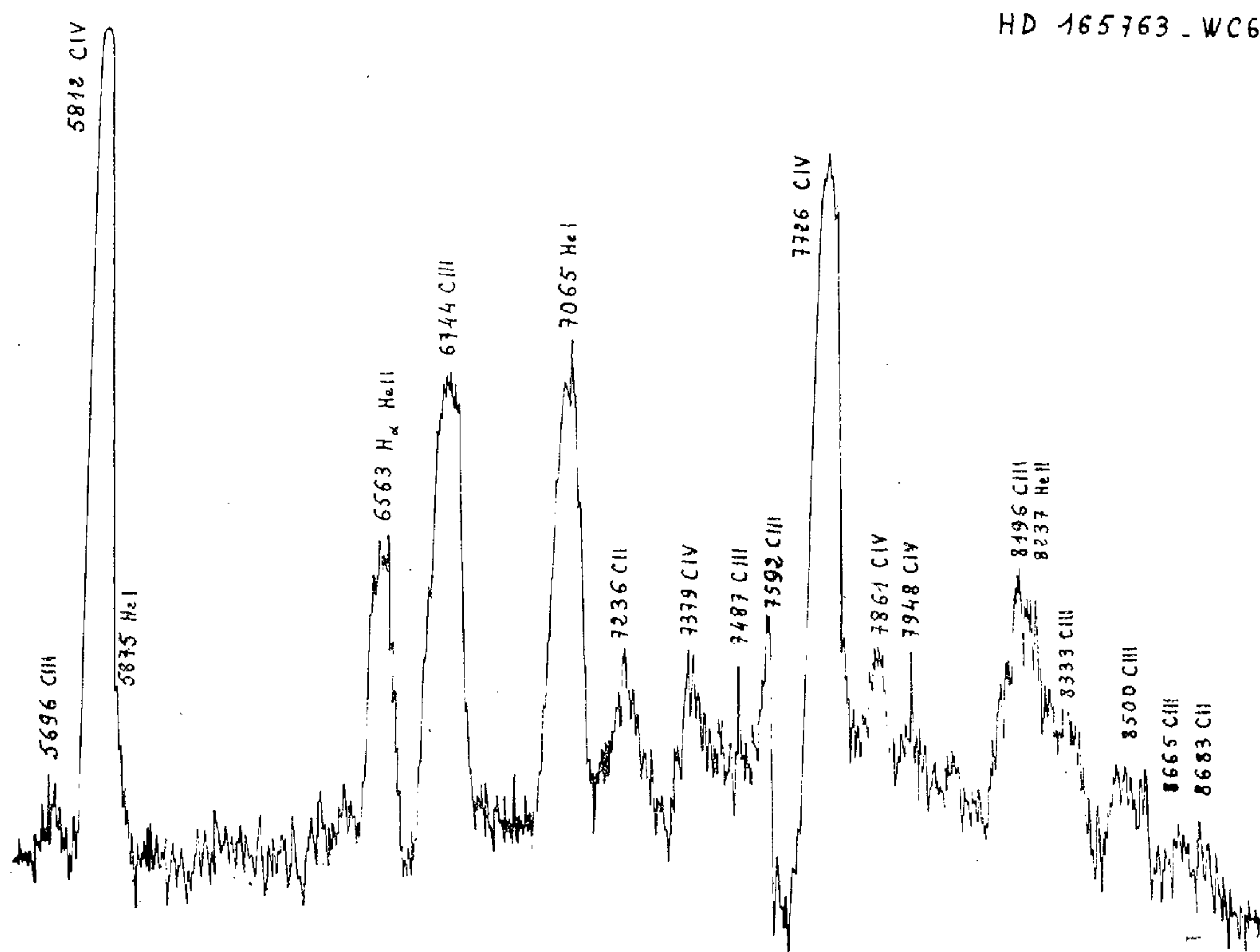



Fig. 1. — Enregistrement microphotométrique de H. D. 165763.

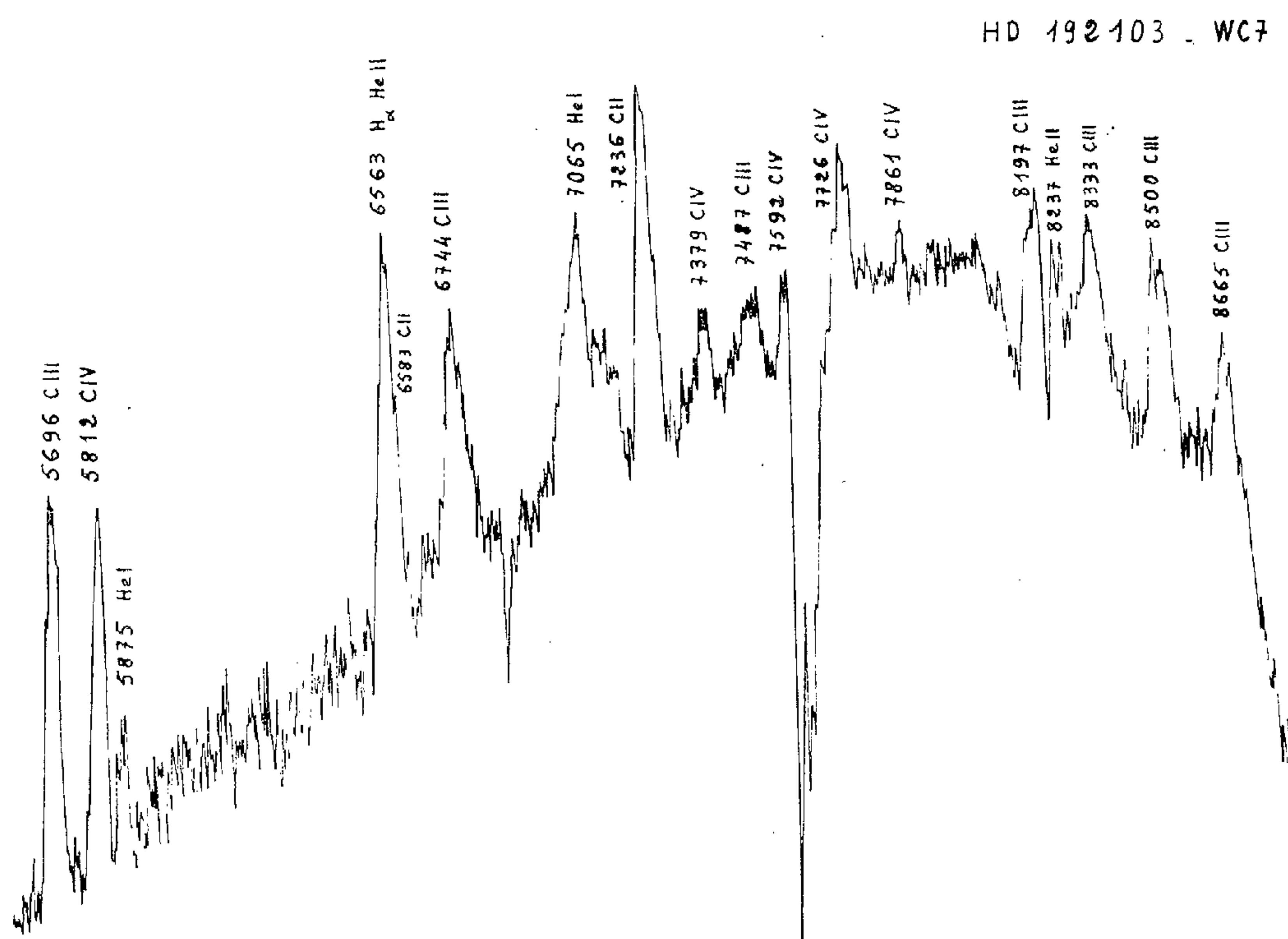



Fig. 2. — Enregistrement microphotométrique de H. D. 192103.

est égale à trois fois environ celle de C IV 7726 Å, en bon accord avec ce que j'observe sur l'étoile de l'Aigle. Enfin si, comme le propose Beals ([4]), on se réfère à la largeur des raies pour classer les étoiles de Wolf-Rayet, en est conduit à nouveau à la sous-classe WC 8.

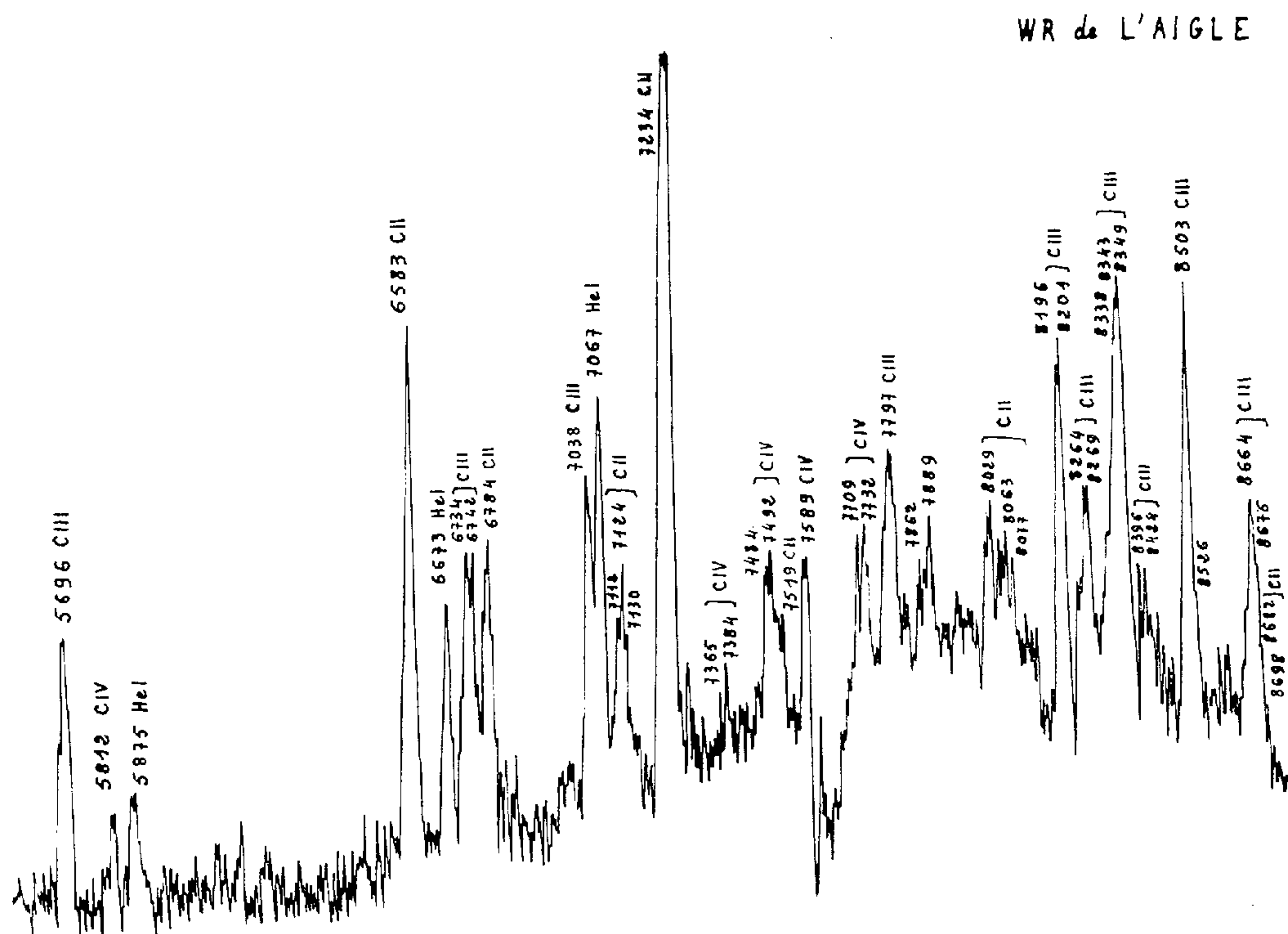



Fig. 3. — Enregistrement microphotométrique de la Wolf-Rayet de l'Aigle.

Cette étoile présente donc le caractère WC 8. Elle est particulièrement intéressante car c'est l'unique WC 8 connue dans notre hémisphère. Les étoiles de cette sous-classe sont rares; on en connaît 3 seulement dans l'hémisphère austral. Sous nos latitudes jusqu'alors, seul le noyau de la nébuleuse planétaire H. D. 184738 présentait un spectre de type WC 8, encore était-il étroitement mêlé au spectre nébulaire.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) V. M. Blanco, *Publication Astronomical Society Pacific*, 65, 1953, p. 152.

([2]) P. Swings et P. D. Jose, *Astrophys. J.*, 111, 1950, p. 513.

([3]) Y. Andrillat, Supplément *Ann. Astrophys.*, n° 2, 1957, p. 513.

([4]) C. S. Beals, *Transaction International Astronomical Union*, 6, 1939, p. 248.

(*Observatoire de Haute-Provence, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *A propos du partage de la chaleur entre corps frottants d'étendues inégales.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un débit de chaleur étant produit à l'intersurface de deux corps en contact se recouvrant intégralement, que l'origine en soit le frottement résultant d'un mouvement relatif, ou toute autre cause physique, on sait que les densités de flux pénétrant en chacun des deux corps (et donc les quantités de chaleur qui sont passées au bout d'un temps $t$) sont proportionnelles à ce que nous avions appelé coefficient d'arrachement thermique, $s = \sqrt{\lambda c \rho}$, $\lambda$ étant la conductivité, $c$, la chaleur spécifique, $\rho$, la masse spécifique, mais seulement dans le cas où les milieux sont homogènes et d'épaisseur pratiquement illimitée.

Plaçons-nous dans le cas précis où la chaleur provient du frottement d'un disque conducteur en rotation, caractérisé par la grandeur $s$, contre un objet beaucoup moins conducteur, qui sera nommé l'isolant, en forme de secteur annulaire d'ouverture angulaire $2\pi/\mathrm{N}$, caractérisé par la grandeur $s'$ notablement plus petite que $s$, et d'aire $\mathrm{A}'$, la surface frottée sur le disque durant un tour étant $\mathrm{A} = \mathrm{NA}'$.

On stylisera en supposant que les mouvements de chaleur se font uniquement dans le sens de l'épaisseur, que les phénomènes sont assez brefs pour que ces épaisseurs puissent être considérées comme infinies, et que, dans l'isolant, les plans parallèles à l'interface sont individuellement isothermes, ce qui sera d'autant plus vrai que l'angle d'ouverture de l'isolant sera plus petit. On supposera enfin — et là encore c'est d'autant plus justifié que N est plus grand — que le disque, dont un tour prend la durée T, avance par saccades brutales séparées par des arrêts de durée T/N, pendant lesquels se déverse la chaleur produite par un mécanisme non précisé.

Soit alors $\varphi$ la densité de flux engendrée à tout moment par le frottement; l'unité de surface de l'isolant reçoit $\varphi s'/(s + s')$, de sorte qu'à la fin du contact de durée T/N, l'isolant a reçu $q' = [\varphi s'/(s + s')]\,\mathrm{A}'\,(\mathrm{T}/\mathrm{N})$. Pendant le même temps, l'élément correspondant du disque a reçu

$$q = \frac{\varphi s}{s + s'}\,\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{N}}\,\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{N}}.$$

Durant chacun des intervalles T/N suivants, l'isolant, frotté *en permanence,* recevra la même quantité $q'$ de chaleur, de sorte qu'au bout d'un tour aura pénétré dans l'isolant la quantité $\mathrm{N}q' = \varphi \mathrm{A}'\mathrm{T}s'/(s + s')$. Dans le même temps, chacun des N éléments du disque reçoit successivement la même quantité $q$ de chaleur, de sorte qu'au bout du tour le disque

aura reçu $Nq = \varphi A'Ts/(s+s')$ puisque $A' = A/N$. Et ceci est vrai pour tous les tours. Le rapport des quantités de chaleur reçues au bout d'un temps quelconque est donc $s'/s$, le rapport des aires n'intervient pas.

En réalité, le phénomène se complique car, du fait que l'isolant ne recouvre pas intégralement le disque, la diffusion de la chaleur selon l'épaisseur abaisse la température superficielle des portions du disque non actuellement frottées, tandis que la température superficielle de l'isolant ne cesse de croître. Il y a donc, *parallèlement* au phénomène de partage selon le rapport $s'/s$, passage, de l'isolant au disque, de quantités de chaleur dues aux différences de température.

Voyons ce qui se passe durant le premier tour, le phénomène étant alors relativement simple puisque toutes les parties du disque venant successivement en contact avec l'isolant ont conservé leur température initiale. Sachant que, lorsque deux corps superficiellement chauffés pendant *peu* de temps entrent en contact, la surface de contact prend sensiblement la température qu'on déduit de la *règle des mélanges* selon les titres $s'$ et $s$, on calcule, en négligeant au long des opérations $s'^2$ devant $s'$, qu'à la fin de chaque contact, la surface de l'isolant se retrouve à la température $2\sqrt{T/N}\,\varphi s'/\sqrt{\pi}(s+s')^2$, et qu'il en résulte, pendant chaque contact, le passage, dans l'élément correspondant du disque, de la quantité de chaleur $A'\varphi Tss'/N(s+s')^2$. Finalement, au bout du tour, le disque, en ses N éléments, aura reçu, de ce chef, la quantité $q_1 = A'\varphi Tss'/(s+s')^2$, ce qui aura été pris à l'isolant, lequel avait reçu, au titre du partage, $A'\varphi Ts'/(s+s')$. L'isolant n'aura donc gardé que la différence, soit $A'\varphi Ts'^2/(s+s')^2$. Le disque, lui, aura reçu ce qui lui revenait par la loi de partage, soit $A'\varphi Ts/(s+s')$, à quoi s'est ajoutée la quantité $q_1$ due aux différences de température, ce qui fait, en tout, $A'\varphi Ts^2/(s+s')^2$, de sorte qu'au bout du premier tour, le rapport des quantités de chaleur, reçues par l'isolant et par le disque, est égal au carré du rapport des coefficients d'arrachement thermique.

Mais ceci ne vaut que pour le premier tour, et encore en supposant que la température de l'isolant ne varie pas dans le sens du mouvement. Le disque, par la suite, reçoit moins de l'isolant (en valeur relative), parce que sa propre température monte.

Un calcul pas à pas, conduit suivant les principes ci-dessus (en partageant, au besoin, l'isolant, et donc le disque, en secteurs assez petits), et d'ailleurs fort pénible si son caractère est élémentaire, montre qu'il y a, dans l'isolant, un gradient de température notable, *dans le sens de la rotation*, mais que, mise à part la région du *bord d'attaque* qui reçoit très peu de chaleur, l'isolant tend à absorber une quantité de chaleur peu inférieure à celle que prévoit la règle $s'/s$.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur l'équation de conduction de la chaleur.* Note (*) de M. **Jean Tavernier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous proposons une étude du mécanisme de transfert de chaleur par conduction qui, en utilisant les lois de la Physique microscopique, permet d'obtenir une équation de propagation de la chaleur éliminant le paradoxe de perception instantanée à toute distance d'une perturbation thermique auquel conduit l'équation classique de Fourier.

L'équation de la chaleur proposée par Fourier (1822) conduit à la conséquence physiquement inadmissible suivante : perception instantanée à toute distance d'une perturbation thermique due à la croissance sans limite de la vitesse de propagation d'une onde sinusoïdale de température lorsqu'on augmente la fréquence de cette dernière.

La difficulté rencontrée prend naissance dans l'hypothèse de Fourier selon laquelle la relation de cause (gradient de température) à effet (flux thermique) est instantanée. Cette relation est physiquement inadmissible car tout changement d'état d'un ensemble de particules ne peut s'effectuer de façon instantanée. Il faut tenir compte du temps nécessaire aux particules pour « oublier » leur état initial et « s'adapter à leur état final » (c'est ce phénomène que nous décrivons par un temps de relaxation).

Le mécanisme de conduction thermique est engendré par le transfert d'énergie cinétique au cours du déplacement de « particules » telles que : molécules dans un gaz, électrons et phonons dans les solides, etc.

Quel que soit le type de particules considérées, leur fonction de répartition $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ vérifie l'équation de Boltzmann qui s'écrit, en l'absence de forces extérieures :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\,\text{grad}\,f = \frac{\partial f}{\partial t}\Big]_{\text{coll}}. \tag{1}$$

Précisons que $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ représente la densité des particules qui à l'instant $t$ se trouvent au point $\vec{r}$ avec la vitesse $\vec{v}$; $\partial f/\partial t]_{\text{coll}}$ symbolise la variation par unité de temps de la fonction de répartition $f$ due aux collisions subies par les particules.

Dans le cas où le système étudié est dans un état voisin de l'équilibre thermique (faibles gradients de température) il est possible de représenter l'effet des collisions sur la fonction $f$ en utilisant la notion de temps de relaxation. On écrit alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t}\Big]_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{v})}, \tag{2}$$

où $f_0$ est la distribution de l'équilibre thermique correspondant à la température au point considéré (notons que $f_0$ ne dépend de $\vec{r}$ que par l'inter-

médiaire de l'énergie $\varepsilon(\vec{v})$ des particules). $\tau(\vec{v})$ est le temps de relaxation des particules de vitesses $\vec{v}$ (c'est la constante de temps du retour à l'équilibre thermique de l'ensemble des particules).

Si, après avoir multiplié l'équation (1) par $\varepsilon(\vec{v})\tau(\vec{v})\vec{v}$, nous intégrons sur toutes les vitesses possibles des particules, nous obtenons la relation généralisant l'hypothèse de Fourier :

$$\vec{\Phi} = -\vec{\vec{\lambda}}\,\mathrm{grad}\,\mathrm{T} - \theta\frac{\partial\vec{\Phi}}{\partial t}, \tag{3}$$

où nous avons défini :

le vecteur flux thermique : $\vec{\Phi} = \int f\,\varepsilon(\vec{v})\vec{v}\,d\vec{v}$, le temps moyen de « relaxation » $\theta$ par $\vec{\Phi}\theta = \int f\,\varepsilon(\vec{v})\tau(\vec{v})\,\vec{v}\,d\vec{v}$, le tenseur de conductivité thermique $\vec{\vec{\lambda}} = \int(\partial f/\partial \mathrm{T})\,\varepsilon(\vec{v})\tau(\vec{v})\,\vec{v}.\vec{v}\,d\vec{v}$ [le calcul permettant d'obtenir (3) tient compte du fait que l'énergie $\varepsilon(\vec{v})$ est une fonction paire de la vitesse].

L'élimination du flux $\vec{\Phi}$ entre l'équation (3) et l'équation de conservation de l'énergie thermique :

$$\mathrm{div}\,\vec{\Phi} + \frac{\partial}{\partial t}(\mathrm{C}\rho\mathrm{T}) = 0, \tag{4}$$

où C est la chaleur spécifique et $\rho$ la masse spécifique [notons que (4) peut se déduire de l'équation de Boltzmann (1) en utilisant l'hypothèse (2)], conduit à l'équation de la chaleur :

$$\mathrm{div}\left(\vec{\vec{\lambda}}\,\mathrm{grad}\,\mathrm{T}\right) - \theta\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\mathrm{C}\rho\mathrm{T}) = \frac{\partial}{\partial t}(\mathrm{C}\rho\mathrm{T}), \tag{5}$$

laquelle est une équation du type hyperbolique et conduit par suite à une propagation de la température.

Si, comme c'est le cas dans les solides, l'énergie thermique est transportée par deux types de particules (électrons-phonons) soumis à des interactions qui les maintiennent en équilibre thermique en chaque point (température commune T pour les deux types de particules), il faut, pour obtenir l'équation macroscopique du transfert de la chaleur, introduire le vecteur flux thermique $\vec{\Phi}$, somme de la contribution des différents types de particules. On est encore conduit à une équation du type (5) dans laquelle $\lambda$ et $\mathrm{C}\rho$ sont respectivement la somme des contributions à la conductivité thermique et à la capacité calorifique par unité de volume de chaque type de particules. Le temps $\theta$ est remplacé par la moyenne des temps de relaxation moyens correspondant à chaque type de particules, pondérée par les flux thermiques correspondants.

L'utilisation des résultats précédents permet de montrer que la vitesse de propagation d'une onde sinusoïdale de température n'augmente pas

indéfiniment avec la fréquence comme l'impose l'équation de Fourier, mais tend vers une limite qui est la vitesse du son dans le cas du transfert d'énergie par les phonons dans les isolants et inférieure à la vitesse d'agitation thermique des électrons dans le cas du transfert d'énergie par les électrons en interaction avec le réseau cristallin. Cette vitesse limite est donc de l'ordre de $10^4$ à $10^5$ cm.s$^{-1}$ dans les solides.

*En conclusion*, nous pouvons dire que l'analyse détaillée du mécanisme de conduction thermique permet d'éliminer le paradoxe relatif à la propagation de la température, lié à l'hypothèse de Fourier, en remplaçant cette dernière par la relation (3) dans laquelle le flux thermique ne dépend plus du gradient de température de façon instantanée mais par l'intermédiaire de la constante de temps $\theta$. En plus de son intérêt pour la compréhension de la théorie microscopique du transfert de chaleur par conduction, l'étude précédente conduit à « l'équation de chaleur » proposée de façon intuitive par M. Vernotte au Congrès international de transmission de la chaleur (juin 1961) en vue de son utilisation dans la résolution des problèmes d'aérothermique ou d'hyperaérodynamique. La nouvelle « équation de la chaleur » que nous avons obtenue doit donc permettre d'analyser les phénomènes faisant intervenir des distances ou des durées extrêmement petites.

Par ailleurs, il faut remarquer que la théorie proposée ci-dessus n'est valable que dans l'hypothèse de l'existence d'un temps de relaxation. Or, cette hypothèse n'est plus vérifiée si l'ensemble des particules considérées est dans un état très différent de l'équilibre thermique. Par suite, l'évaluation de la quantité $\partial f/\partial t]_{\text{coll}}$ doit être reconsidérée.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Observation des mécanismes de l'hystérésis magnétique dans les couches minces.* Note (*) de Mme **Irena Bożena Puchalska** et M. **Robert J. Spain**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'objet de cette Note est de décrire la technique utilisée pour l'observation par microscopie électronique des domaines magnétiques dans les couches minces de permalloy et de présenter les résultats obtenus avec application d'un champ magnétique variable en intensité qui peut produire le renversement de l'aimantation dans l'échantillon. Des films de permalloy de quelques centaines d'angstroms d'épaisseur sont préparés par évaporation thermique sous vide sur une face de clivage de sel gemme sous incidence normale, et examinés avec un microscope électronique du type J. E. M. 5 G.

Pour éliminer l'influence du champ magnétique de l'objectif sur l'échantillon, le courant dans cette lentille est coupé et la mise au point est faite à l'aide de la lentille intermédiaire et du condenseur. Les électrons qui traversent des régions d'aimantation différentes sont déviés à la sortie de l'échantillon et peuvent former une image des parois présentes dans la couche mince ([1]).

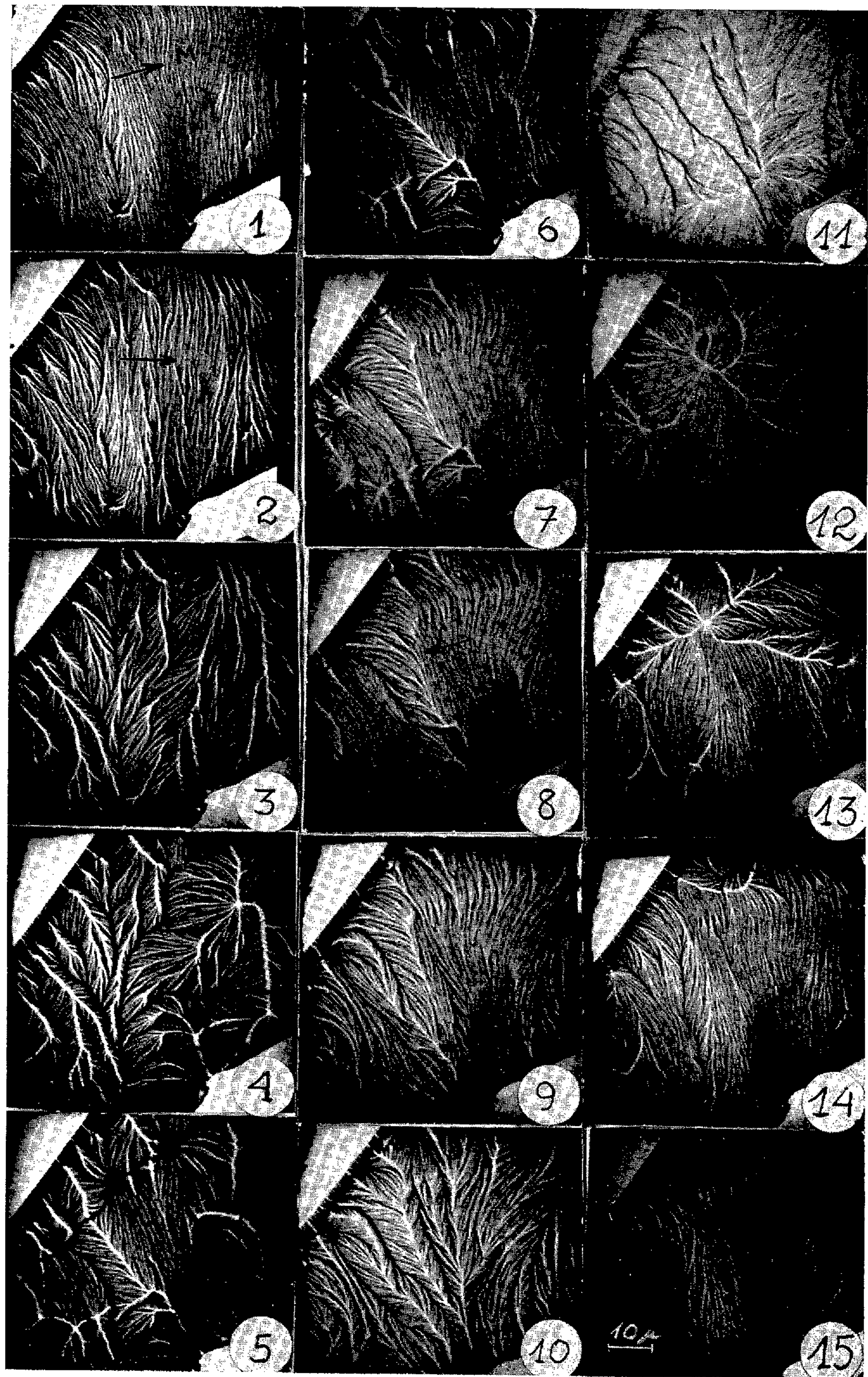
Pour faire varier l'aimantation de l'échantillon pendant l'observation, on utilise une bobine plate de 140 tours et de 3 mm de longueur, disposée autour du porte-objet. Le champ magnétique appliqué étant dirigé suivant l'axe optique du microscope pour perturber le moins possible son fonctionnement, on incline l'échantillon d'un angle d'environ 20° pour avoir une composante tangentielle agissant sur l'aimantation.

La série des photographies (*fig.* 1 à 15) représentent l'état d'aimantation de la couche en plusieurs points du cycle d'hystérésis et correspondent aux courants suivants dans la bobine :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) | +0,418 A, | (2) | +0,115 A, | (3) | −0,052 A, | (4) | −0,104 A, |
| (5) | −0,139 A, | (6) | −0,183 A, | (7) | −0,250 A, | (8) | −0,420 A, |
| (9) | −0,163 A, | (10) | +0,066 A, | (11) | +0,144 A, | (12) | +0,145 A, |
| (13) | +0,205 A, | (14) | +0,294 A, | (15) | +0,413 A. | | |

On peut distinguer trois processus différents qui font partie du mécanisme général de renversement de l'aimantation dans les couches minces : 1, rotation uniforme; 2, rotation non cohérente; 3, renversement brusque par mouvement de parois.

Au voisinage de la saturation, la couche est dans un état monodomaine et lorsqu'on modifie le champ appliqué, l'aimantation varie par un mécanisme de rotation uniforme et réversible (*fig.* 1-2 et 8-9). Lorsqu'on s'éloigne


1
6
11
2
7
12
3
8
13
4
9
14
5
10
15
10 μ

de la saturation, un phénomène de rotation non cohérente apparaît (*fig.* 3 et 10) qui se superpose à la rotation uniforme, de sorte que la direction de l'aimantation varie d'une région à une autre, la direction moyenne étant celle définie par la rotation uniforme. Il a été observé que la rotation non cohérente est réversible à condition que les parois formées ne se soient pas déplacées. Dans certains cas, la rotation non cohérente apparaît au cours de la diminution du champ à partir de la saturation et avant qu'il soit inversé. C'est en particulier ce qui se produit lorsque le champ est appliqué dans une direction voisine de celle de l'axe de difficile aimantation. Dans d'autres cas, ce n'est qu'au cours de l'augmentation du champ après son inversion, que le phénomène de rotation non cohérente apparaît. Il en est ainsi lorsque le champ est appliqué suivant une direction voisine de l'axe de facile aimantation. La variation rapide de l'aimantation qui donne à la courbe d'hystérésis sa forme rectangulaire est due à une modification brutale de la distribution non uniforme de l'aimantation résultant du phénomène précédent (*fig.* 5 et 11). Dans le cas d'un champ appliqué voisin de l'axe de facile ou de l'axe de difficile aimantation, les parois qui séparent les régions d'aimantation renversée et d'aimantation non renversée sont du type « cross-tie » (2), (3) à cause de la rotation non cohérente. Dans le cas d'un champ appliqué suivant l'axe de difficile aimantation, ce phénomène a été décrit par Spain (2), (3) et Middelhoek (4). La rotation non cohérente qui caractérise le processus de renversement de l'aimantation dans les couches minces est supposée être le résultat de la dispersion en direction ou en grandeur des anisotropies. Plusieurs caractéristiques de cette dispersion qui existe dans les couches minces sont visibles dans la série de photographies présentées. Il y a la rotation non cohérente elle-même dans laquelle les domaines de l'ordre de 5 μ de largeur conservent le même sens de rotation. Il y a également une dispersion à une échelle plus grande : la direction d'anisotropie varie entre le côté gauche et le côté droit de la partie de la couche observée, ce qui pourrait être dû aux tensions provoquées par le support. Sur les bords, à cause de l'énergie démagnétisante, l'aimantation s'oriente afin d'éviter l'apparition des charges magnétiques de surface, ce qui correspond à une dispersion d'anisotropie dont l'axe facile est parallèle aux bords. Un effet similaire est produit par des trous qui existent dans l'échantillon. Enfin, les lignes des « ripple » (1) perpendiculaires à la direction principale de l'aimantation en chaque région, présentent elles-mêmes une dispersion angulaire avec une période de l'ordre d'un micron.

Ces résultats montrent le grand intérêt de cette technique d'observation, qui peut être combinée à un enregistrement cinématographique des transformations et des renversements de l'aimantation dans les couches minces. Il n'est plus nécessaire de faire des hypothèses sur la distribution de l'aimantation comme dans la technique des poudres de Bitter, ce qui permet une analyse plus sûre du véritable état d'aimantation.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) H. W. FULLER et M. E. HALE, *J. App. Phys.*, 31, n° 2, 1960, p. 238-248.

(2) R. J. SPAIN, Communication à la *Conférence internationale sur le Magnétisme et la Cristallographie*, Kyoto, 1961.

(3) R. J. SPAIN et H. RUBINSTEIN, *J. App. Phys.*, supp. 32, n° 3, 1961, p. 288.

(4) S. MIDDELHOEK, *Helv. Phys. Acta*, 33, 1960, p. 519.

(*Laboratoire de Rayons X*
et *Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide,*
*C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Défauts de croissance dans des couches métalliques minces monocristallines.* Note (*) de M. **Marcel Gillet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des couches minces d'or et d'argent, condensées dans le vide et orientées par épitaxie avec le plan (111) parallèle à la surface, présentent des points satellites et des traînées de diffusion qu'on interprète comme provenant de micromacles ou de fautes d'empilement qui sont directement visibles sur les micrographies.

On a souvent observé en microscopie électronique par transmission, des fautes d'empilement et des micromacles dans les films obtenus par vaporisation sous vide [Menzer, 1938 : Ni-Ag [1]; Bassett et Pashley, 1958-1959 : Au [2]; Phillips, 1960 : Ag [3]; M. Gillet, E. Gillet et Zouckermann, 1961 : Ag [4]]. Dans tous ces cas, le film avait son plan (100) parallèle à la surface. Nos observations portent sur des films ayant le plan (111) parallèle à la surface.

Au cours d'une étude de l'épitaxie de l'argent sur $MoS_2$ en fonction de l'épaisseur et de la température, nous avons remarqué qu'aux environs de 350°C les cristallites formant les couches discontinues présentent souvent des stries de faible épaisseur (*fig.* 1). Quelques cristallites ont des formes triangulaires ou hexagonales, leurs côtés étant parallèles aux stries. La diffraction électronique confirme une bonne orientation de l'argent sur le support $(111)_{Ag}//(0001)_{MoS_2}$ et $[\bar{2}20]_{Ag}//[2\bar{1}\bar{1}0]_{MoS_2}$. Les stries sont parallèles aux directions $[110]_{Ag}$. Outre les points dus à $MoS_2$, à Ag et à la double diffraction sur les deux couches, on observe des points satellites et des traînées de diffusion joignant ces points aux nœuds $(\bar{2}20)$ de l'argent (*fig.* 2). Les traînées de diffusion sont perpendiculaires aux stries observées en microscopie. En utilisant seulement ces réflexions satellites, on constate par microscopie en fond noir, qu'elles sont à l'origine des stries dans les cristallites.

*Étude du diagramme de diffraction* (*fig.* 2). — Sur la partie droite, on a représenté les points du diagramme appartenant à l'argent. Ces points peuvent être interprétés en considérant le maclage sur les plans (111). La figure 3 représente la projection, sur le plan (110), des points réciproques du réseau matrice et des réseaux maclés sur (111) et $(\bar{1}11)$. Dans ce cas, la trace du plan de réflexion est OA. Les domaines d'intensités des nœuds réciproques proches de OA sont également représentés. La figure 4 représente les points de diffraction qu'on peut ainsi prévoir. Une faute d'empilement peut être considérée comme une macle d'une ou deux couches. Par suite, la diffraction électronique par une couche contenant beaucoup de fautes d'empilement est identique à celle que donne une couche ne contenant que quelques macles. Cependant, dans le cas des fautes d'empilement

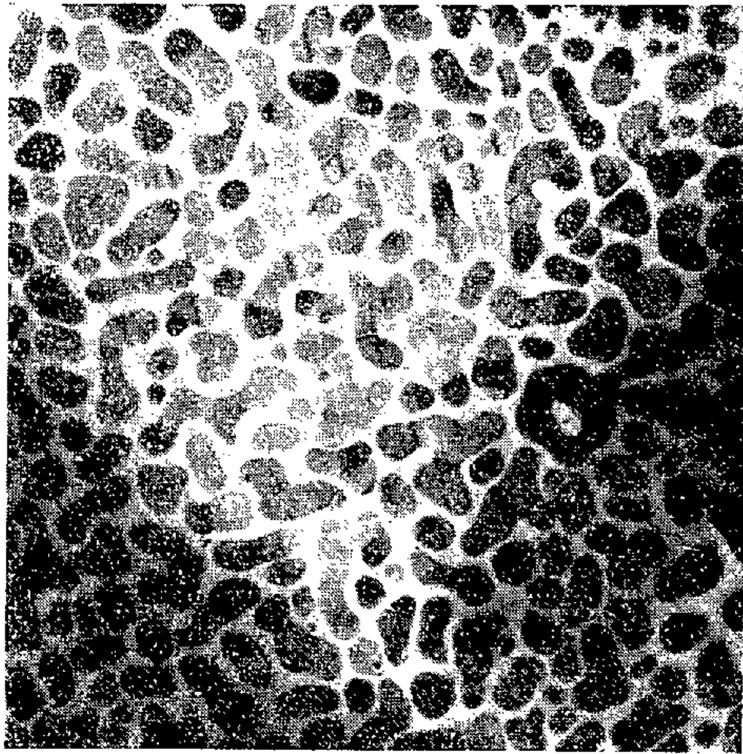


Fig. 1.

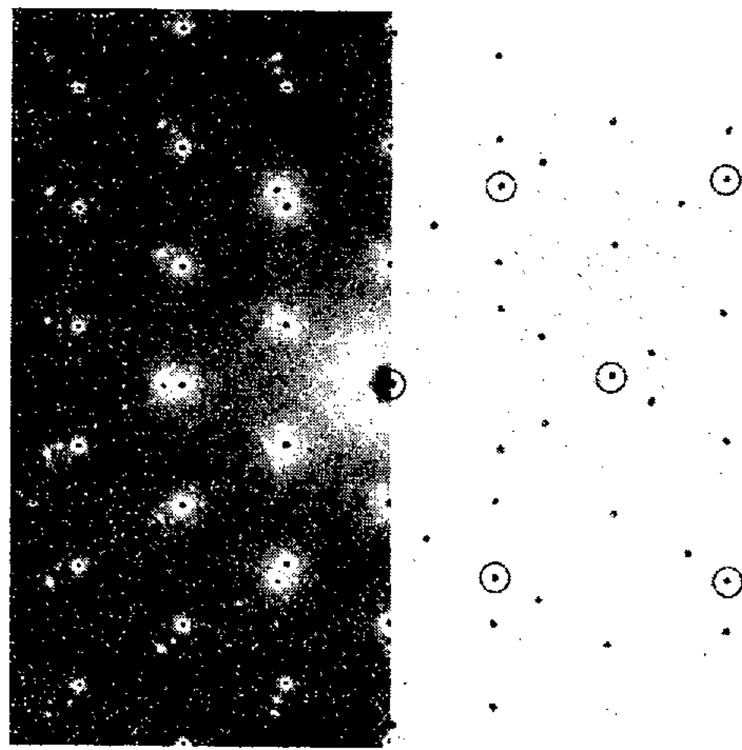


Fig. 2.

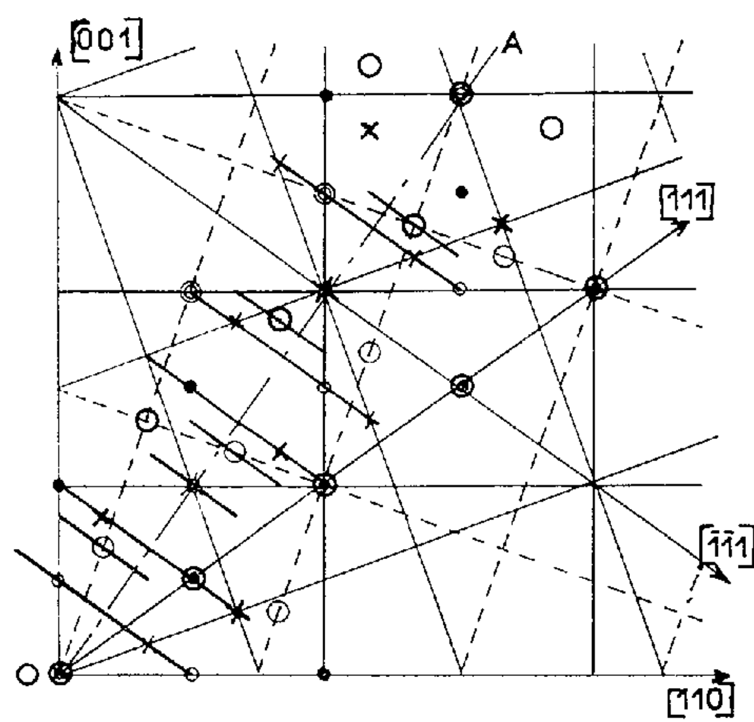



Fig. 3.

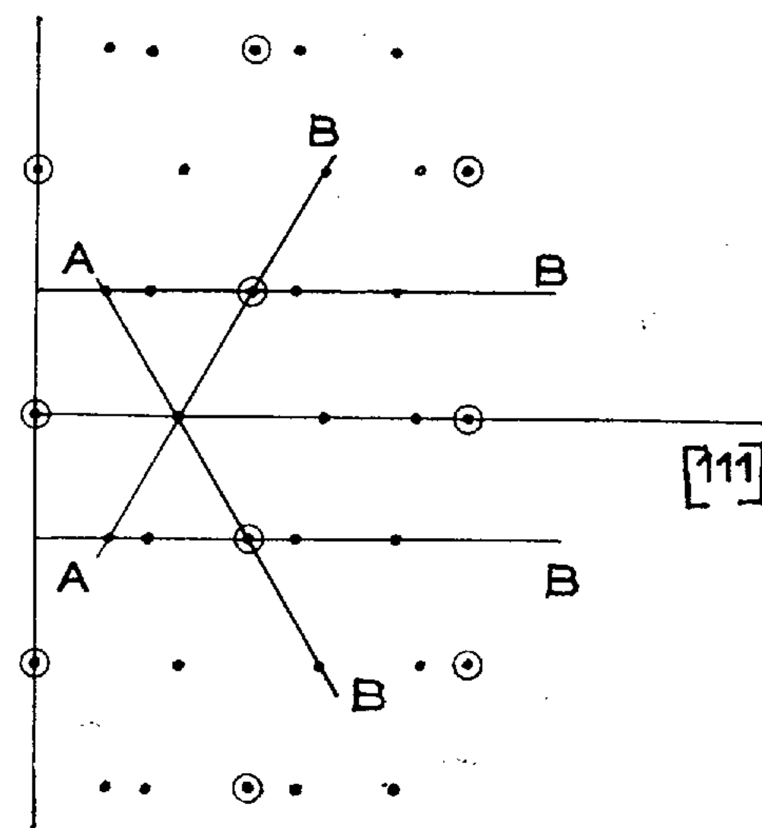



Fig. 4.

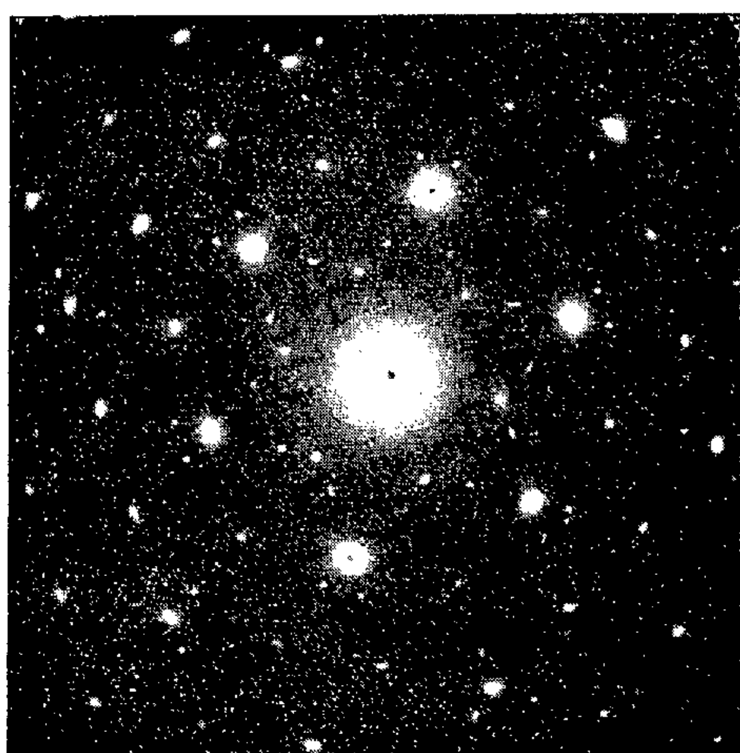


Fig. 5.

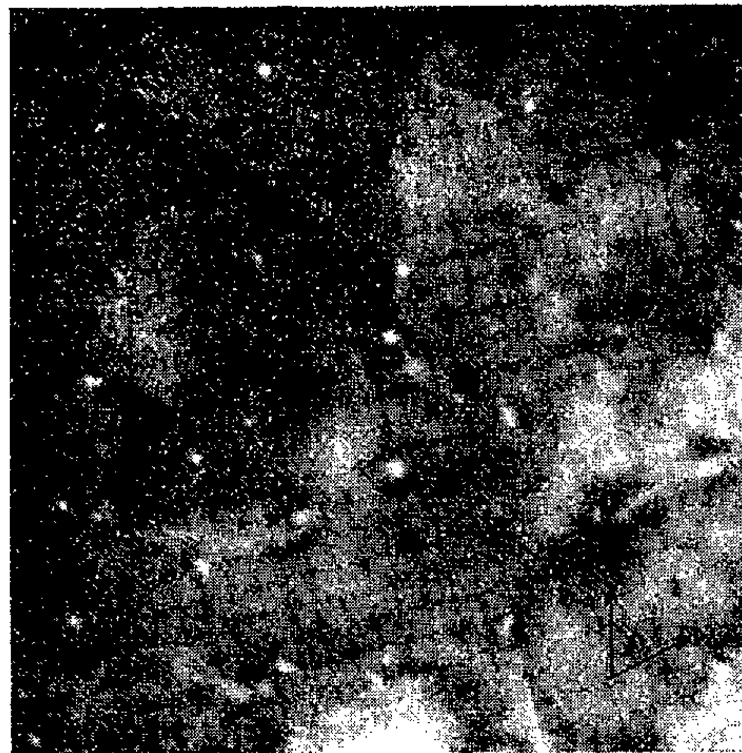


Fig. 6.

les domaines d'intensités des électrons diffractés seront très allongés, perpendiculairement aux structures diffractantes. Ils sont responsables des traînées de diffusion représentées par les droites AB de la figure 4. En tenant compte de la symétrie hexagonale, on retrouve l'ensemble des éléments de la figure 2. Les stries observées dans les cristallites représentent donc des micromacles ou des fautes d'empilements localisés dans les plans (111).

*Défauts dans les couches d'or.* — Les films sont préparés par vaporisation, sous vide, d'or sur une couche épaisse d'argent préalablement orientée sur un clivage de $MoS_2$. Les films d'or sont recueillis par dissolution de l'argent dans $No_3H$. La figure 5 possède, outre les points dus à l'or orienté (111) parallèle à la surface, un certain nombre de points satellites. Ces diagrammes possèdent aussi parfois des lignes de diffusion très faibles. Ils sont analogues aux diagrammes de l'argent étudiés précédemment. Comme ces derniers, ils peuvent être interprétés en supposant que le film contient des micromacles ou des fautes d'empilement dans les plans (111). La figure 6 est le microgramme correspondant à la figure 5. Elle possède des lignes contrastées parallèles aux directions [110] de l'or. Nous avons vérifié que les structures correspondant à ces lignes sont responsables des points satellites. Les points apparaissant en clair sur la figure 6 ont déjà été observés et interprétés comme étant des dislocations presque normales au film (Pashley, 1956) [5].

Il est donc possible de mettre en évidence, grâce à la diffraction électronique, des défauts, micromacles et fautes d'empilement dans des films orientés par épitaxie avec le plan (111) parallèle à la surface. Ces défauts de croissance sont localisés dans les plans (111) peu inclinés sur le plan d'observation. Ils apparaissent sous forme de stries ou de lignes peu épaisses et passent souvent inaperçus.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) MENZER, *Z. Kristall.*, A 99, 1938, p. 410 et 378.
(2) BASSETT et PASHLEY, *J. Inst. Metals*, 87, 1958-1959, p. 449.
(3) PHILLIPS, *Phil. Mag.*, 5, n° 54, 1960, p. 571.
(4) M. GILLET, E. GILLET et ZOUCKERMANN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2200.
(5) PASHLEY, *Adv. Phys.*, 5, 1956, p. 173.

(*Laboratoire de Microscopie électronique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur la mesure des valeurs de crête des phénomènes périodiques.* Note (*) de MM. **Georges Giralt** et **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs montrent comment le principe du blocage de la charge maximale [1] initialement appliqué à la mesure de la valeur de crête d'impulsions isolées peut être étendu à la mesure des valeurs de crête ou de crête à crête des tensions alternatives.

L'un d'entre nous a exposé dans une précédente Note le principe d'une méthode de mesure de la valeur de crête d'une tension variable par blocage d'une charge électrique.

Ce principe qui donne d'excellents résultats pour les phénomènes impulsionnels et a conduit à la réalisation d'un voltmètre de haute précision [2] (*fig.* 1) présente, lors de la mesure de la valeur de crête de tensions périodiques, des difficultés d'application importantes, résultant de la nécessité de collecter la charge bloquée à l'instant précis où la tension $V_c(t)$ passe par une valeur nulle. Nous allons exposer les extensions apportées au principe général qui permettent son adaptation commode à la mesure des valeurs de crête à crête ou de crête des tensions alternatives.

*Mesure de la valeur de crête à crête d'une tension alternative* (*fig.* 2). — Quand l'inverseur K est sur la position R l'armature 1 du condensateur C accumule une charge $q_1$ proportionnelle à la valeur de crête positive de la tension appliquée en 2. De même si l'inverseur K est sur la position T la charge $q_2$ accumulée par l'armature 1 est de signe contraire et proportionnelle à la valeur de crête négative de la tension appliquée en 2.

Dans ces conditions, si l'on applique sur l'armature 2 une tension alternative et si l'inverseur se trouvant dans la position R et la charge $q_1$ étant bloquée on fait passer K de R en T, une charge électrique représentant la somme des deux charges précédentes va s'écouler à travers la diode $D_2$ et l'organe de mesure M enregistrera, par conséquent, une charge totale qui, en valeur absolue, sera

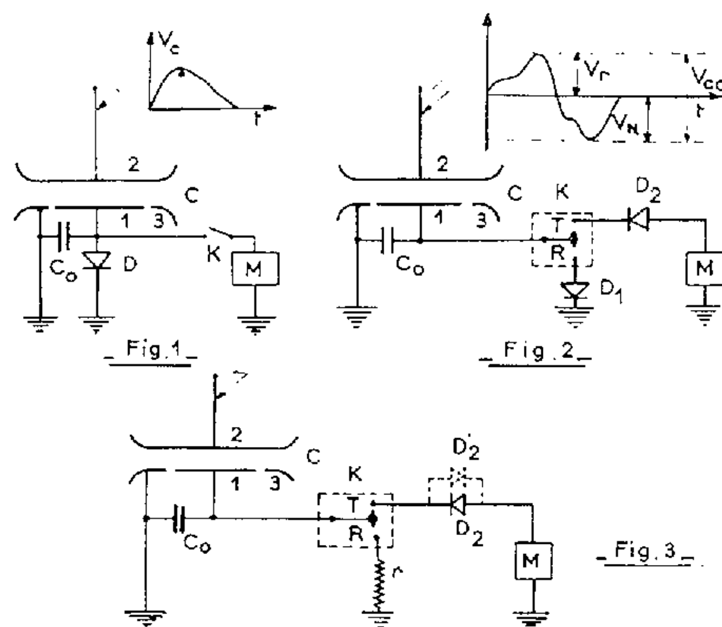
$$q = C_{12}(V_R + V_N) = C_{12}V_{cc},$$

c'est-à-dire proportionnelle à la valeur de crête à crête de la tension alternative.

Hormis le rôle du condensateur $C_0$ [1] qui reste inchangé une seule condition doit être remplie : l'inverseur K doit rester sur la position T pendant un temps $\theta_1$ supérieur à une période $1/f$ de la tension à mesurer. En d'autres termes, la tension alternative à mesurer doit passer, au moins une fois, par un maximum opposé à celui qui avait préalablement chargé le condensateur lorsque l'inverseur était dans la position R. Il va sans dire que cette condition est extrêmement simple à réaliser.

Notons que la mesure de la valeur de crête à crête peut être particulièrement intéressante dans le cas de tensions dissymétriques, altérées par la présence d'une composante continue à laquelle la méthode de mesure proposée est absolument insensible.

*Mesure de la valeur de crête d'une tension alternative* (*fig.* 3). — La seule différence vis-à-vis du montage précédent réside dans le fait que la diode $D_1$ est maintenant remplacée par une résistance $r$ dont la valeur doit être choisie aussi élevée que possible. Dans ces conditions, lorsque l'inverseur K est sur la position R, la charge $\varepsilon$ accumulée par l'armature 1 est très faible, pratiquement négligeable. Faisons alors basculer l'inverseur dans la position T et maintenons-le dans cette position pendant au moins une période de la tension alternative. Il va s'écouler à travers l'appareil de mesure M une charge qui correspond à la valeur de crête positive ou néga-




tive de la tension alternative appliquée en 2 suivant la polarité ($D'_2$ ou $D_2$) de la diode $D_2$, majorée ou minorée de la quantité d'électricité $\varepsilon$. La présence de la résistance $r$ est nécessaire, car elle permet, lorsque l'inverseur K revient sur la position R, la décharge du condensateur $C_0$ avec la constante de temps $C_0 r$. La valeur de la résistance $r$ fixe donc la fréquence maximale des mesures : en effet, pour que l'appareil soit prêt à effectuer une nouvelle mesure sans aucune erreur, il est nécessaire que le condensateur $C_0$ soit entièrement déchargé. L'intervalle de temps qui doit séparer deux mesures successives doit donc être de l'ordre de 5 à 6 fois la constante de temps $C_0 r$. Sous cet angle, la valeur de $r$ devrait donc être choisie aussi faible que possible; au contraire, la précision de la mesure est d'autant meilleure que la résistance $r$ est plus élevée. En définitive, le choix de la valeur de $r$ résulte d'un compromis entre la précision et la rapidité de la mesure. Des considérations théoriques et pratiques, que nous ne développerons pas ici, nous ont montré que la satisfaction de l'inégalité $C_0 r \omega \geqq 100$, $\omega$ étant la pulsation de la tension alternative à mesurer, conduisait à un compromis parfaitement acceptable.

Notons que dans la mesure de tensions présentant une composante continue, le dispositif mesure la valeur de crête réelle diminuée de l'amplitude de la composante continue.

Ainsi, le principe du blocage de la charge maximale, dont la validité a été mise en évidence dans le cas de la mesure de phénomènes impulsionnels isolés, peut être étendu, grâce à l'association de montages électriques ou électroniques simples avec le fonctionnement de l'inverseur K, à la mesure de phénomènes périodiques. Dans tous les cas, le dispositif reste un appareil de mesure de la valeur de crête ou de crête à crête et est absolument insensible à la forme de la courbe de tension, ce qui n'est pas le cas de la méthode du courant de capacité redressé par exemple.

Il va sans dire qu'un seul et même appareil peut, grâce à l'association des montages des figures 1, 2 et 3, remplir les trois fonctions, ce qui n'est pas l'un des moindres avantages du principe exposé [3].

De plus, aucune limite supérieure n'apparaît en ce qui concerne la gamme de mesure du voltmètre, celle-ci étant uniquement fonction de la nature du condensateur C et du choix de la valeur de $C_0$ qui doit rendre compatible la tension à mesurer avec la tension inverse des éléments unidirectionnels.

Quant à la fréquence de la tension mesurable ou à la durée des impulsions, elle n'est limitée que par la valeur des charges de recouvrement des éléments unidirectionnels et les caractéristiques de fonctionnement de l'inverseur K. A cet égard, l'emploi de diodes Mesa d'une part, l'utilisation de relais à jet de mercure type « Clare » d'autre part, résolvent entièrement le problème, comme nous le verrons dans une prochaine publication.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3227.

(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1042.

(3) Brevet C. N. R. S. n° 1.209.109 et première addition n° 828.802.

(*Laboratoire de Génie électrique, Université de Toulouse, 2, rue des Écoles.*)

LUMINESCENCE. — *Cellule électroluminescente en circuit auto-oscillant.* Note (*) de M. **Gilles Batailler** et Mlle **Jacqueline Pragout**, transmise par M. Louis Néel.

En raison de l'accroissement de brillance des cellules électroluminescentes (CEL) en fonction de la fréquence de la tension d'alimentation, nous avions suggéré l'étude de l'influence des harmoniques de cette tension sur la brillance globale de la cellule (type ZnS/Cu à émission verte). Ces harmoniques sont obtenus par amplification sélective à partir de l'onde de brillance alternative, riche en fréquence double de l'alimentation, et en relation de phase bien déterminée avec l'onde de tension dans les conditions d'utilisation.

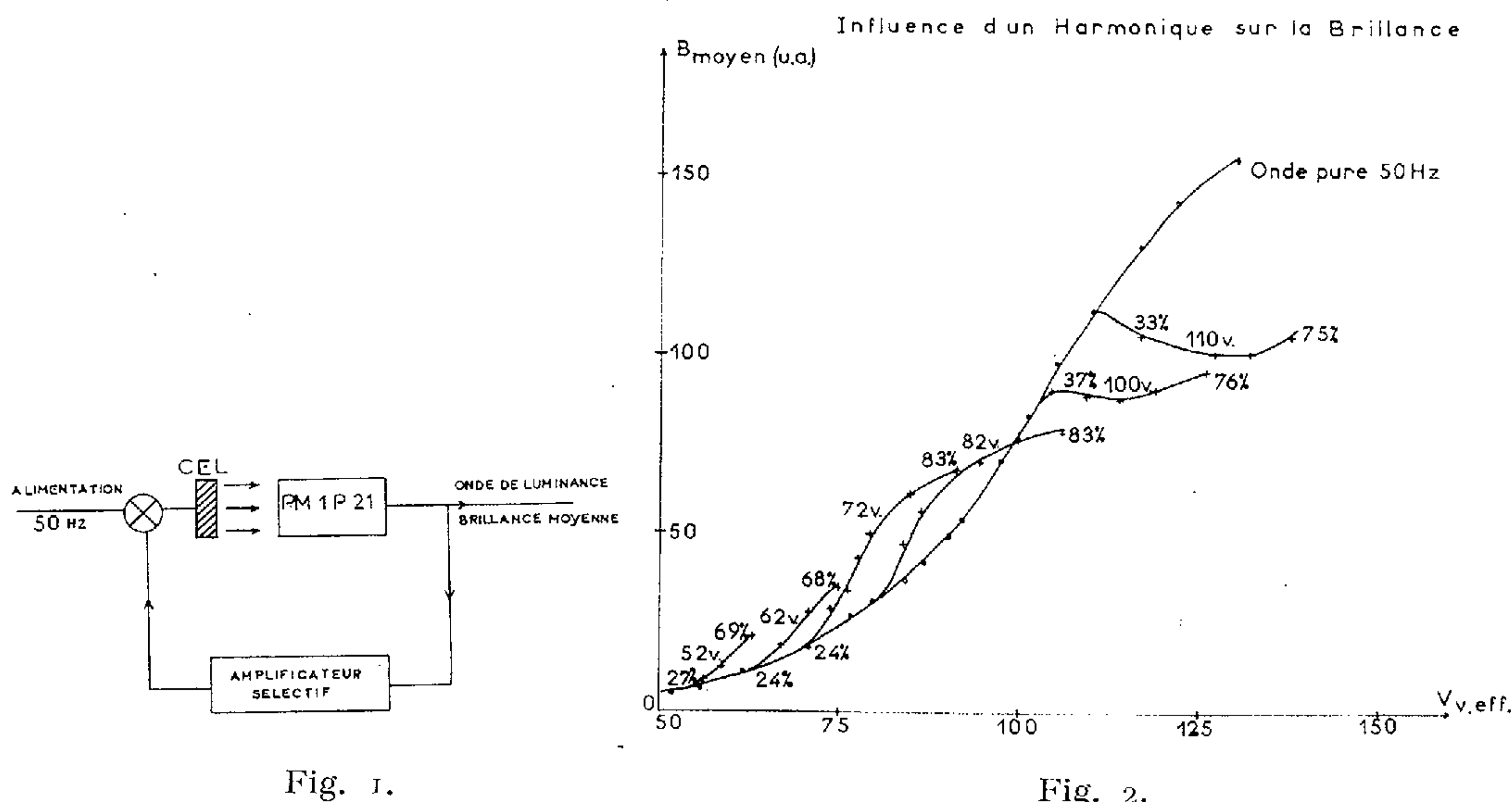



Fig. 1. — Générateur d'harmonique.

Fig. 2. — Évolution de la brillance globale de la CEL : cas de l'onde pure à 50 c/s; cas de l'onde de tension chargée en harmonique de fréquence double (pour différents taux et différentes valeurs de la tension du fondamental).

Ces harmoniques sont ensuite ajoutés à la tension d'alimentation, ce qui conduit à réaliser le système bouclé représenté par la figure 1.

On a constaté que dans les conditions usuelles de tension (110 V) et dans les limites de stabilité du système, l'addition d'un harmonique se traduit par une baisse de brillance (*fig.* 2).

L'expérience nous a montré que, pour un gain suffisamment grand des amplificateurs, il y avait possibilité d'oscillations, même en l'absence de source « primaire » 50 Hz dans le montage; ces auto-oscillations ayant une fréquence fixée par l'amplificateur sélectif.

Physiquement, cette possibilité d'auto-oscillations semble concevable, du fait que la puissance réinjectée par la boucle de retour compense la puissance dissipée par effet Joule, condition indispensable d'auto-oscillations. A noter qu'expérimentalement, il est nécessaire d'intercaler entre le dernier amplificateur et la CEL une cathode suiveuse de façon à avoir une source à basse impédance susceptible d'assurer la compensation des pertes, la limitation d'amplitude de ces oscillations étant due à la saturation des amplificateurs et la stabilité du point de repos étant assurée par la non-linéarité de départ de la correspondance brillance-tension de la CEL.

Électriquement, ce fonctionnement semble être justifié par le schéma proposé par M. Bernanose [1] pour représenter des CEL organiques (*fig.* 3).

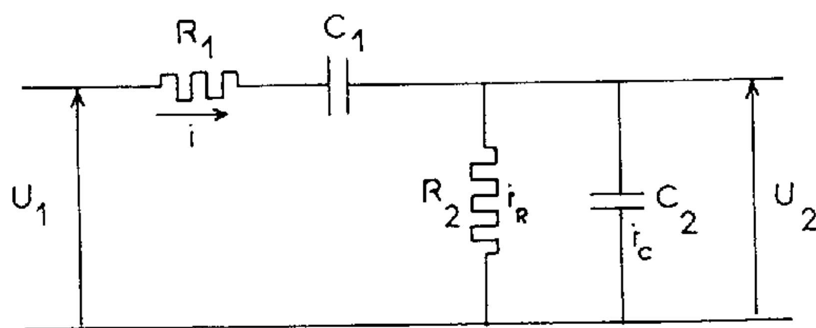



Fig. 3.

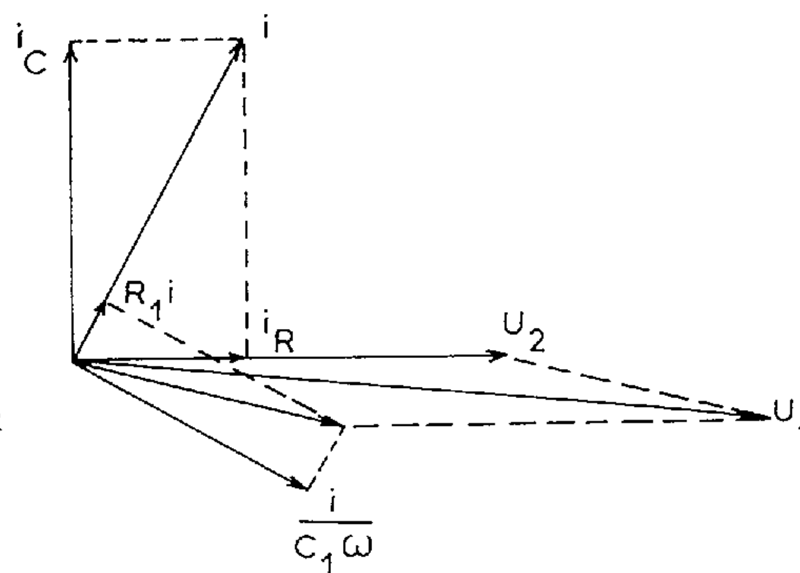



Fig. 4.

Fig. 3. — Schéma équivalent de la CEL.
Fig. 4. — Diagramme vectoriel.

Ce schéma comporte un élément $R_1$-$C_1$ série et un élément $R_2$-$C_2$ parallèle, la tension $U_1$ étant la tension d'alimentation de la CEL et la tension $U_2$ celle qui est, en fait, appliquée au diélectrique et susceptible d'être transformée en lumière.

$U_1$ étant supposée être une source à basse impédance (cathode suiveuse), l'application du théorème de Millmann donne la relation entre $U_2$ et $U_1$:

$$\frac{dU_2}{dt}+\left(\frac{1}{R_1C_1}+\frac{1}{R_2C_2}+\frac{1}{R_1C_2}\right)U_2+\frac{1}{R_1R_2C_1C_2}\int U_2\,dt=\frac{1}{R_1C_2}U_1.$$

A un tel système bouclé sur lui-même par l'intermédiaire d'une chaîne d'amplification de gain K correspondra l'équation

$$\frac{d^2U_1}{dt^2}+\left(\frac{1}{R_1C_1}+\frac{1}{R_2C_2}+\frac{1-K}{R_1C_2}\right)\frac{dU_1}{dt}+\frac{1}{R_1R_2C_1C_2}U_1=0,$$

d'où la condition d'accrochage :

$$K\geq\frac{C_2}{C_1}+\frac{R_1}{R_2}+1.$$

Pour la technologie des cellules utilisées $R_1$ est faible et $C_1$ est faible devant $C_2$ :

$$K > \frac{C_2}{C_1}.$$

Nous voyons donc que K devra avoir une valeur relativement élevée. K dépendra de la constitution de la CEL et, par suite, de tout ce qui en résulte, en particulier de la dissymétrie éventuelle des formes d'onde. Nous englobons dans le gain K la transformation de $U_2$ en brillance, l'amplification de lumière et les amplifications électroniques.

En modifiant la valeur de la capacité $C_1$, on modifie également la valeur du gain K nécessaire pour obtenir les oscillations. On peut diminuer artificiellement la valeur de $C_1$ en mettant en série un condensateur C avec la CEL. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

| C (pF). | G ampli sélectif. |
|---|---|
| $\infty$ | 265 |
| 10 000 | 276 |
| 7 000 | 280 |
| 5 000 | 288 |

confirmant la possibilité d'utiliser un tel schéma pour représenter des cellules anorganiques.

Pour qu'il y ait oscillations, une condition de phase doit également être respectée, ce qui nécessite un nombre pair d'étages des amplificateurs et une compensation du faible déphasage introduit par l'élément série $R_1$-$C_1$ entre les tensions $U_1$ et $U_2$ (*fig.* 4).

Il semblerait que l'extension du schéma équivalent proposé pour les CEL organiques aux CEL anorganiques soit justifié moins par la condition de phase difficile à mettre en évidence, que par la condition impérative de la présence de deux capacités pour l'obtention des auto-oscillations (une seule capacité conduisant à une équation différentielle du premier ordre).

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) A. Bernanose, *J. Chim. Phys.*, 52, n° 5, mai 1955, p. 422.

(*Laboratoire d'Électronique appliquée, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la nature de la transition de* 29 keV *du Protactinium* 234 (UX2). Note (*) de M. **Jean-Pierre Briand**, présentée par M. Francis Perrin.

Le coefficient de conversion L du rayonnement de 29 keV du $^{234}_{91}$Pa est trouvé supérieur à 140. L'étude des intensités relatives des rayons $X_L$ ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$) qui accompagnent la conversion interne de ce rayonnement, donne des indications sur la nature de cette transition.

Le schéma des niveaux excités du $^{234}$Pa, obtenus à partir de la désintégration de l'uranium X I ($^{234}$Th), est connu ainsi que l'indique la figure 1.

Par l'étude de leur conversion interne, entre autres méthodes [(1) à (4)] il est établi que la transition directe de 92 keV est de nature dipolaire magnétique (M 1), celle de 63 keV dipolaire électrique (E 1). En utilisant des compteurs à scintillations en coïncidence, plusieurs auteurs (1), (2), ont mesuré le coefficient de conversion global $\alpha_L$ du rayonnement de 29 keV, trouvé la valeur $\alpha_L = 10$, et conclu à la nature dipolaire électrique de cette transition. Une mesure plus récente (5) donnait $\alpha_L = 60$. Ces valeurs,

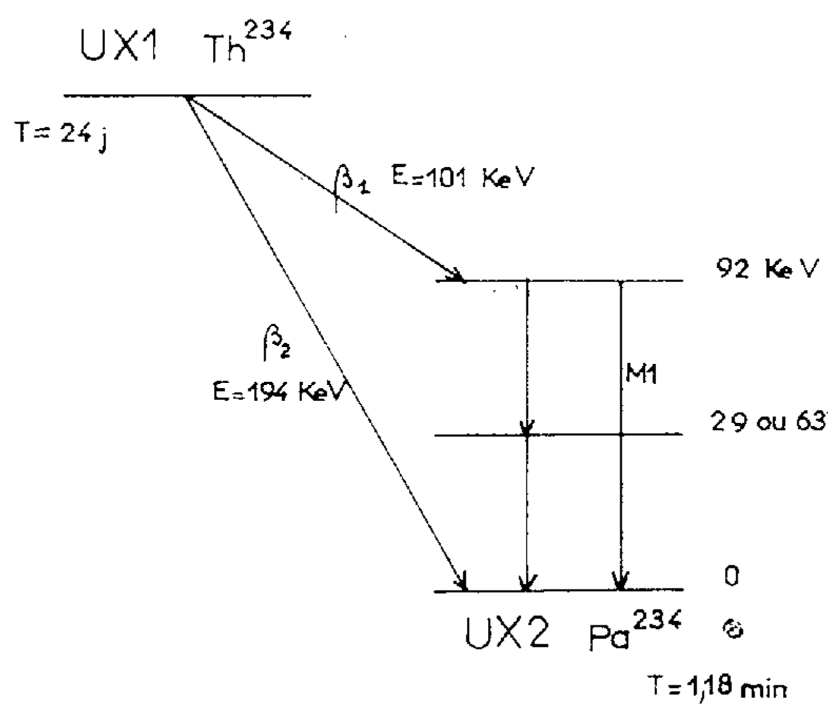



Fig. 1. — Schéma des niveaux du $^{234}$Pa.

en désaccord avec la valeur calculée pour un E 1, $\alpha_L = 1{,}58$ (6) furent interprétées (2), (5), comme indiquant, soit une conversion anormale E 1, soit une transition mélange ($E_1 + M_2$) avec environ 2 °/₀₀ de $M_2$. Les spectres utilisés pour mesurer ces coefficients, spectres obtenus à l'aide de compteurs à scintillations, étaient, dans le cas étudié, très difficiles à interprêter.

L'écartement en énergie des raies observées (92, 63 et 29 keV) est très voisin de l'énergie des rayons $X_K$ caractéristiques de l'iode (28,3 et 29,6 keV). Il s'ensuit que le pic d'échappement d'une raie $\gamma$ vient s'ajouter à celui de la raie $\gamma$ d'énergie immédiatement inférieure. L'évaluation de l'intensité de la

dernière raie : 29 keV, très faible, devient alors très difficile. D'autre part, la très mauvaise résolution du compteur à scintillations à ces énergies, ne permet, ni la séparation en ses principaux composants, du spectre L de réarrangement, après la conversion interne, ni la différenciation du rayonnement de 29 keV du rayonnement de freinage.

En utilisant un compteur proportionnel de grandes dimensions, nous avons entrepris une nouvelle étude de la transition de 29 keV. Cette technique différente permet de lever les difficultés relatives aux raies d'échappement, par l'utilisation de gaz compteurs de numéros atomiques très divers. Elle permet également une bien meilleure séparation en énergie.

L'observation des spectres de photons $\gamma$, et $X_L$ de réarrangement, soit en coïncidence avec le rayonnement de 63 keV, soit directement, donne une valeur minimale du coefficient $\alpha_L$ global (*fig.* 2 et 3).

$$\alpha_L > 140.$$

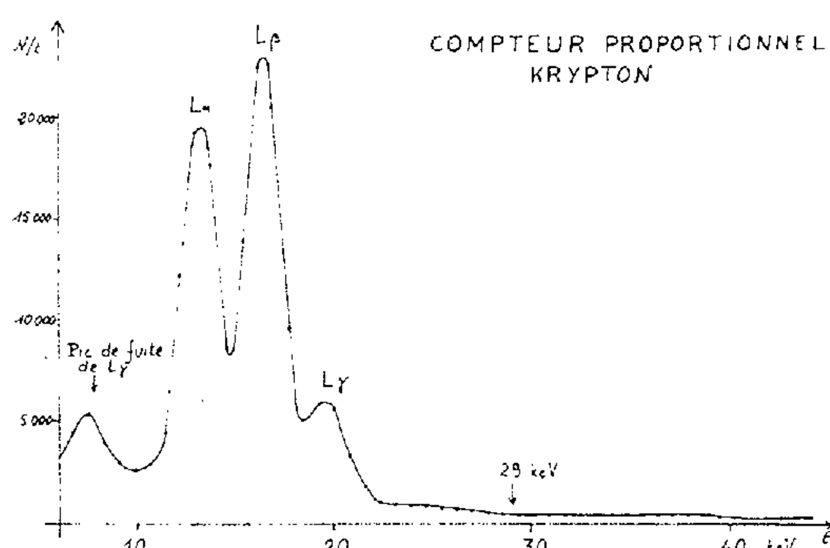



Fig. 2.

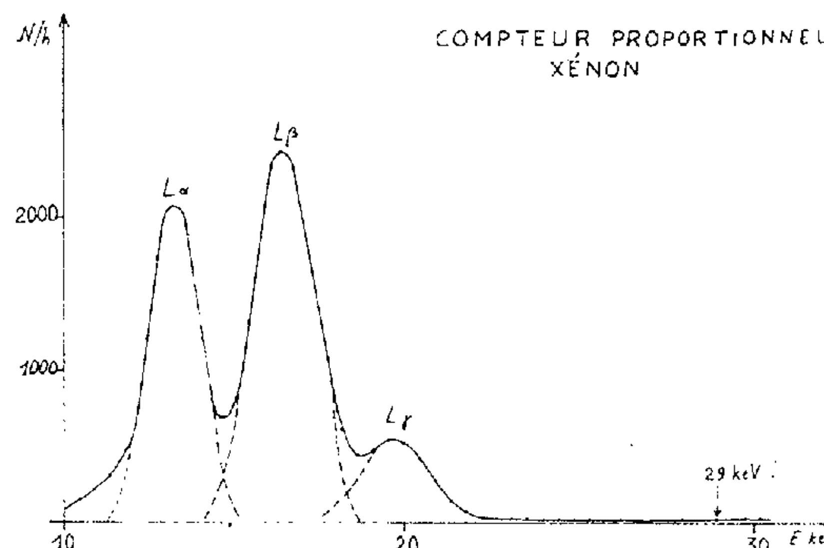



Fig. 3.

Fig. 2. — Spectre direct.
Fig. 3. — Spectre en coïncidence avec le rayonnement de 63 keV.

La décomposition du spectre des raies $X_L$, en coïncidence avec le rayonnement de 63 keV, en raies $L_\alpha$, $L_\beta$, $L_\gamma$, a permis d'évaluer, après corrections de l'efficacité du gaz compteur et de la transmission des écrans de beryllium les rapports $(L_\alpha/L_{tot})$, $(L_\beta/L_{tot})$ $(L_\gamma/L_{tot})$ et $L_\alpha/(L_\beta + L_\gamma)$ (*fig.* 4). Ces rapports comparés qualitativement peuvent différencier la nature et la multipolarité de certaines transitions par rapport à d'autres. Une étude effectuée sur des transitions bien connues ([7]) a permis de comparer d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux avec les calculs semi-empiriques, qui pour $Z = 91$ et $E_\gamma = 29$ keV ont conduit aux valeurs citées dans le tableau de la figure 4.

Il apparaît à la lecture du tableau de la figure 4, que les résultats expérimentaux (décomposition du spectre L), déduits du spectre en coïncidence ne concordent avec les calculs semi-empiriques, que pour des transitions $E_1$ ou $M_2$. La valeur du coefficient de conversion global, que nous indiquons étant environ 100 fois supérieure à la valeur théorique calculée pour un

rayonnement $E_1$, la nature dipolaire électrique pure doit être exclue. (L'hypothèse d'une éventuelle anomalie du coefficient de conversion d'un rayonnement $E_1$ pur, anomalie due à des effets de structure nucléaire, hypothèse avancée lorsqu'on supposait encore $\alpha_L = 10$ doit, évidemment, être éliminée maintenant.)

| Calculs semi-empiriques. | $E_1$. | $M_2$. | $E_2$. | $M_1$. | $E_3$. | $M_3$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha_L$ total | 1,58 | 15 000 | 3 200 | 125 | $2.10^5$ | $2.10^6$ |
| $\frac{L_\alpha}{L_{tot}}$ % | 44 | 44 | 35 | 26 | 33 | 70 |
| $\frac{L_\beta}{L_{tot}}$ % | 44 | 44 | 50 | 56 | 52 | 28 |
| $\frac{L_\gamma}{L_{tot}}$ % | 12 | 12 | 15 | 18 | 15 | 2 |
| $\frac{L_\alpha}{L_\beta + L_\gamma}$ | 0,80 | 0,80 | 0,55 | 0,32 | 0,5 | 2,32 |

Exp : $\frac{L_\alpha}{L_{tot}} = 43$ % ; $\frac{L_\beta}{L_{tot}} = 43$ % ; $\frac{L_\gamma}{L_{tot}} = 14$ % ; $\frac{L_\alpha}{L_\beta + L_\gamma} = 0,75$.

Fig. 4. — Intensités relatives des raies L de réarrangement suivant la nature de la transition ($Z = 91$, $E_\gamma = 29$ keV).

Si l'on admet que le spectre L observé en coïncidence ne correspond qu'au réarrangement suivant la conversion interne, de la seule transition de 29 keV, à l'exception de toute addition qui pourrait être due par exemple, à une cascade parallèle, les deux seules hypothèses plausibles sont alors :

— une transition pure $M_2$;

— une transition mélange $E_1 + M_2$ (comprenant au moins 2 % de $M_2$).

Une mesure en spectrographie magnétique ([4]) des intensités relatives des raies des électrons de conversion pourrait lever ces indéterminations. Des expériences de spectrographie $\gamma$ (en cours) pourront également préciser la valeur de ces trois hypothèses.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) S. A. E. JOHANSSON, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1075.
([2]) H. VARTAPÉTIAN, *Thèse*, 1957 (*Annales de Physique*, 1958).
([3]) R. FOUCHER, *Thèse*, 1961.
([4]) M. VALADARÈS, R. FOUCHER et PINHO, Communication privée.
([5]) R. FOUCHER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1800.
([6]) M. E. ROSE, *Internal Conversion coefficient*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1958.
([7]) J. P. BRIAND, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Évaluation du potentiel attractif entre deux noyaux de lithium* 6. Note (*) de M<sup>lle</sup> **Christiane De Laet**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

L'interaction quasi moléculaire entre deux noyaux de $^{6}Li$ est calculée par la méthode variationnelle. L'interaction est supposée produite par les deux neutrons *p*.

L'étude expérimentale de la diffusion élastique des ions lourds et notamment celle du $^{12}C$ sur le $^{12}C$ (1) a mis en évidence des états nucléaires qui ont été interprétés en tant qu'états « quasi moléculaires ». Le modèle utilisé est basé sur l'interaction de deux noyaux conservant leur individualité. L'étude qualitative de ce problème a été faite par Vogt et Mc Manus (2), qui introduisent dans leur modèle la déformabilité des noyaux et par Demeur (3), à l'aide des facteurs de forme. Nous avons développé un modèle analogue à celui des molécules biatomiques afin d'effectuer une évaluation quantitative. Nous avons considéré les « quasi-molécules » homonucléaires les plus simples, c'est-à-dire le système $^{6}Li$-$^{6}Li$. Dans notre modèle, les noyaux sont supposés déformés avec symétrie axiale. Nous utilisons comme potentiel un oscillateur possédant la même symétrie, le premier noyau (A) étant fixé en — R/2 et le second (B) en R/2 le long de l'axe de symétrie *z*. La « quasi-molécule » est formée de deux cœurs $^{5}Li$ qui sont composés de protons 1 *s*, de neutrons 1 *s*, et du proton 1 *p*. La liaison des cœurs est assurée par les neutrons extérieurs 1 *p* de chacun des noyaux. Dans le cas $^{6}Li$-$^{6}Li$ il y a donc deux neutrons de liaison.

Dans notre modèle, les protons extérieurs 1 *p* ne participent pas à la liaison nucléaire à cause de la répulsion coulombienne. Nous cherchons à calculer le puits attractif dû à l'interaction et à l'échange de neutrons.

L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_A(1) + H_B(2) + H_N,$$

où $H_N$ est relatif aux neutrons extérieurs. L'équation des deux neutrons dans le champ stationnaire des cœurs s'écrits :

$$H(R) = H_N + \frac{Z^2 e^2}{R},$$

$$H_N = T_1 + T_2 + V_{1A} + V_{1B} + V_{2A} + V_{2B},$$

$$V_{1A} = -V_0\, e^{-\alpha[(x_1^2+y_1^2)\lambda^2 + (z_1+z_0)^2\lambda^{-1}]},$$

$$V_{1B} = -V_0\, e^{-\alpha[(x_1^2+y_1^2)\lambda^2 + (z_1-z_0)^2\lambda^{-1}]}, \qquad \text{où} \quad z_0 = \frac{R}{2}$$

et des expressions analogues pour $V_{2A}$ et $V_{2B}$ :

$$V_{12} = -W_0\, e^{-u(\bar{r}_1-\bar{r}_2)^2}.$$

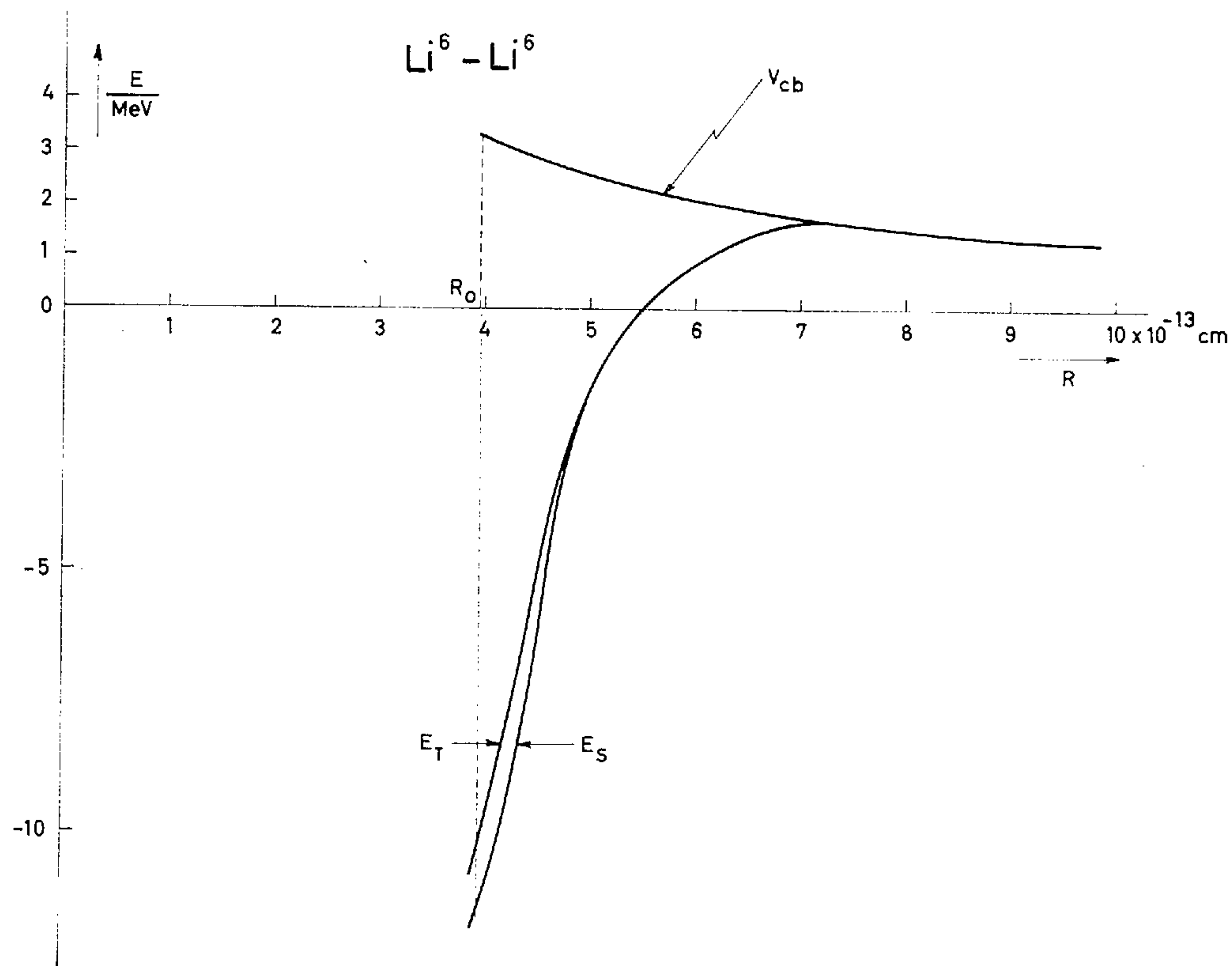
Nous résolvons l'équation d'onde

$$H(R)\,\Phi(R) = E(R)\,\Phi(R)$$

à l'aide de la méthode variationnelle.

Pour le problème que nous étudions nous avons choisi :

$$\Phi = c_1\chi_S + c_2\chi_T.$$




Dans le modèle d'oscillateur à symétrie axiale $\chi_S$ est de la forme

$$\chi_S = [\Phi_1^A(001)\,\Phi_2^B(001) + \Phi_2^A(001)\,\Phi_1^B(001)]\,S,$$
$$\chi_T = [\Phi_1^A(001)\,\Phi_2^B(001) - \Phi_2^A(001)\,\Phi_1^B(001)]\,T;$$

où S et T désignent les fonctions de spin singulet et triplet. La condition de compatibilité s'écrit :

$$|H_{nk} - \Delta_{nk}E| = 0,$$

avec

$$H_{nk} = \int \chi_n^*\,H\chi_k \qquad \text{et} \qquad \Delta_{nk} = \int \chi_n^*\chi_k\,d\tau,$$

intégrales qui ne sont pas nulles.

Les valeurs propres $E_s(R)$ et $E_t(R)$ sont des fonctions compliquées de R et de la déformation. En première approximation nous avons évalué ces expressions pour des noyaux sphériques ce qui conduit à $\lambda = 1$ dans

l'expression des potentiels. Nous avons choisi les valeurs numériques suivantes pour les constantes, soient :

$$\alpha = 0{,}2.10^{26}\ \text{cm}^2, \qquad u = 0{,}2.10^{26}\ \text{cm}^2,$$
$$V_0 = 43\ \text{MeV}, \qquad W_0 = 55\ \text{MeV}, \qquad R_0 = 3{,}94\ \text{f}.$$

La figure représente les potentiels $E_s(R)$ et $E_t(R)$ en fonction de la distance de séparation R des centres de masse des noyaux de $^6$Li. Nous avons tracé les courbes à partir de la valeur $R = R_0$, où $R_0$ correspond à la distance de contact des deux noyaux. Le puits nucléaire attractif dû à l'interpénétration des deux noyaux, pour $R < R_0$, n'est pas représenté sur cette figure.

Les potentiels nucléaires sont du même type que celui obtenu par Vogt et Mc Manus, ils fournissent une attraction à longue portée mais ne présentent pas de seconde barrière coulombienne.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) ALMQVIST, BROMLEY et KUEHNER, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 515.

(2) E. VOGT et H. MC MANUS, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 518.

(3) M. DEMEUR, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3544.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la micrographie du fluage dans certains alliages d'aluminium.* Note (*) de MM. **Henry Martinod**, **Jean Calvet** et Mme **Christiane Renon**, présentée par M. Maurice Roy.

La formation de fissures aux joints intercristallins transverses par rapport à la tension est un fait dominant du fluage (1), (2). Un aspect particulier du phénomène est mis ici en évidence dans les alliages d'aluminium résistants à chaud.

Des essais de fluage sous charge constante ont été faits entre 80 et 200°C pendant 1 à 1 000 h. Ils concernent des tôles de trois alliages, à l'état trempé et revenu, ayant en pour-cent en poids la composition nominale suivante :

| | Cu. | Mg. | Mn. | Ti. | Ni. | Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alliage n° 1........... | 2,25 | 1,55 | – | 0,06 | 1,1 | 1,1 |
| » n° 2.......... | 6,0 | 0,35 | 0,25 | 0,12 | – | – |
| » n° 3.......... | 4,2 | 1,5 | 0,70 | – | – | – |

On a montré précédemment (3) que ces alliages, chauffés avant trempe à température élevée, renferment tous dans leur structure des cavités dont une proportion importante se trouve sur les limites, souvent aux points triples.

Après fluage on observe sur les limites transverses des fissures ayant en nombre à peu près égal les deux aspects visibles sur la figure 1 :

en A : fissure partant d'une cavité;

en B : fissure apparemment isolée des cavités.

Par des polissages électrolytiques successifs très courts au tampon (4) on a suivi en profondeur les fissures isolées. Statistiquement, 50 % environ des fissures isolées visibles sur la surface de départ et la quasi-totalité de celles qui apparaissent au cours des polissages successifs ont été trouvées reliées aux cavités. La fissure isolée visible au départ pouvant évidemment être reliée à une cavité située aussi bien au-dessus qu'au-dessous de la surface polie, il est ainsi établi que les fissures partent pratiquement toujours des cavités de traitement thermique préexistantes. On n'a d'ailleurs jamais observé dans ces alliages de petits trous prenant naissance un peu partout sur une limite, ni de criques en coin aux points triples exempts de cavités, comme on en rencontre dans d'autres alliages.

La formation de ces fissures aux joints transverses à partir des cavités est caractéristique du fluage. On ne l'a jamais observée dans un essai de traction, même à chaud.

Le nombre des fissures formées dépend des conditions de fluage. La figure 2 donne dans le cas de l'alliage n° 1 une estimation de ce nombre pour différents allongements à 175°C en fonction de la vitesse de déformation; la courbe en trait plein indique la limite inférieure de l'allongement

pour laquelle les premières fissures apparaissent. Les courbes en trait interrompu sont les homologues à 130 et 100°C de la courbe précédente, elles montrent l'influence de la température.

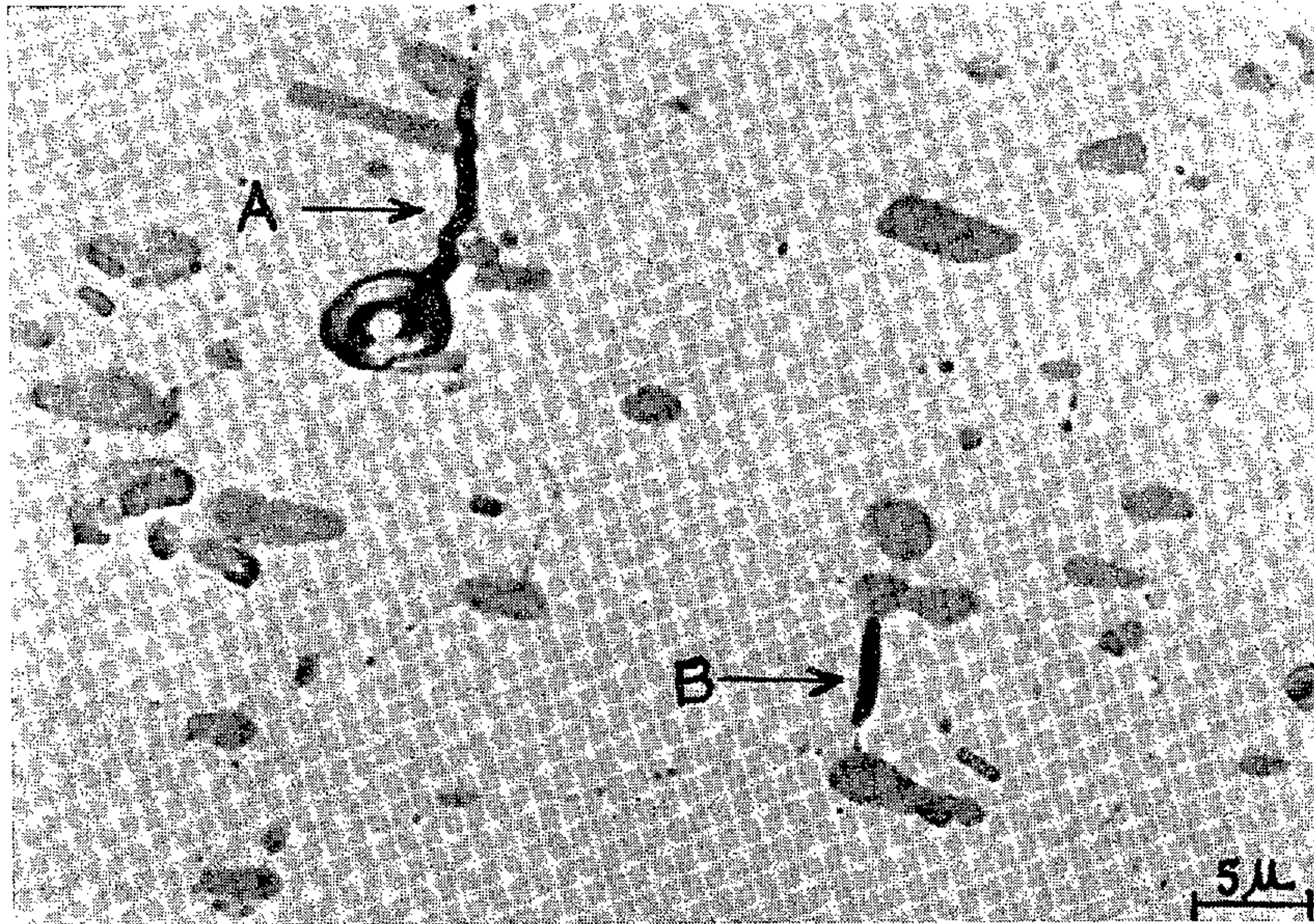



Fig. 1. — (G × 2 000).

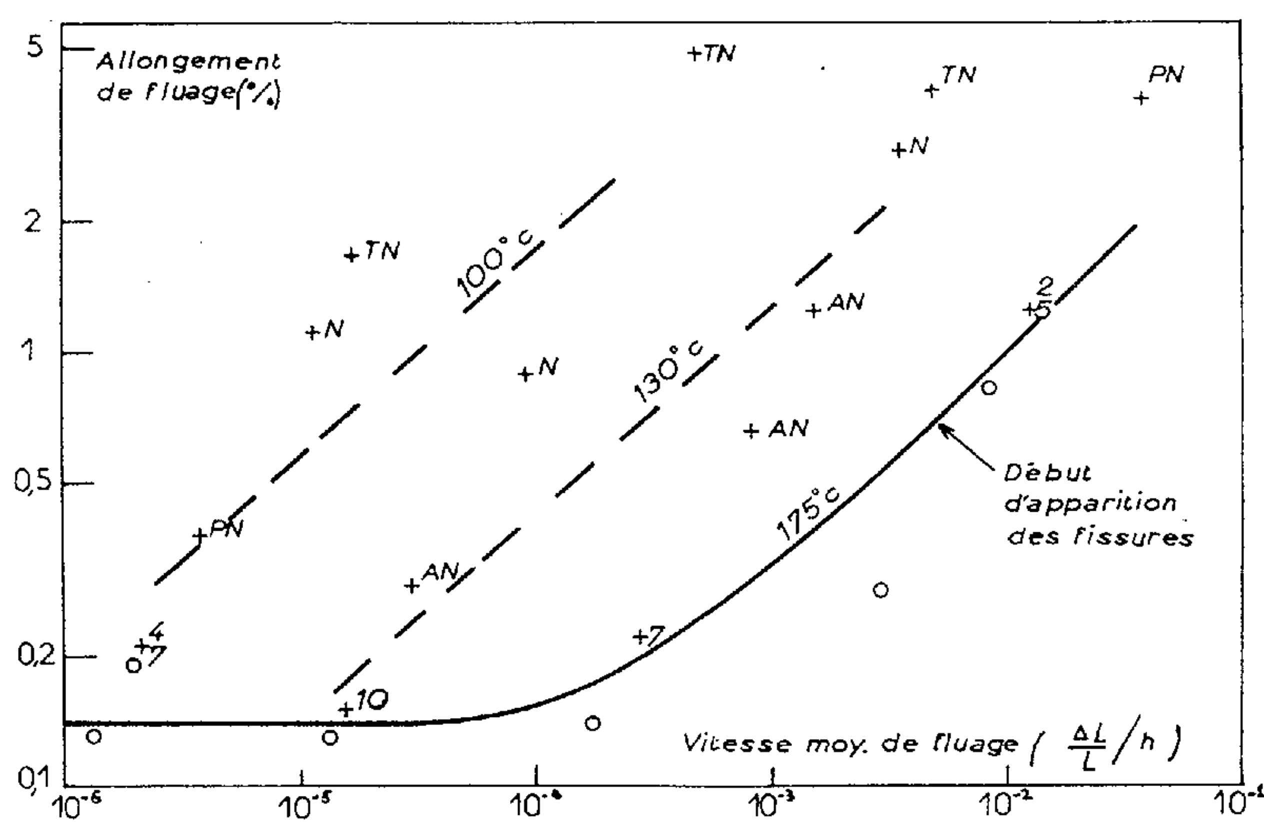



Fig. 2.

(TN, très nombreuses; N, nombreuses; AN, assez nombreuses; PN, peu nombreuses; 10, nombre de fissures dans 7 mm².)

*En conclusion*, dans les alliages considérés la formation des fissures aux limites s'amorce toujours sur les cavités de traitement thermique préexistantes. Elle est d'autant plus précoce et importante que la tem-

pérature est plus élevée et la vitesse de fluage plus faible. Enfin s'il y a déjà dans les conditions les plus favorables à leur apparition quelques fissures très fines et très courtes pour un allongement moindre que 0,2 % aucune n'a été observée dans tout le domaine exploré tant que l'allongement ne dépasse pas 0,1 %.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J. NEILL GREENWOOD, D. R. MILLER et J. W. SUITER, *Acta Metallurg.*, 2, 1954, p. 250.

(2) D. MC LEAN, *J. Inst. Metals*, 85, 1957, p. 468.

(3) C. RENON et J. CALVET, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 835.

(4) P. A. JACQUET, *Note technique O.N.E.R.A.*, n° 40, 1957.

(*O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évaluation de l'énergie des joints de grains dans les métaux purs.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons proposé récemment ([1]) une méthode permettant d'évaluer, dans certaines conditions, l'énergie libre $W_G$ des joints de grains. Nous l'avons appliquée à titre d'exemple, à quelques joints de macle d'indice faible de l'aluminium.

Nous avons étudié, d'autre part, la variation de $W_G$ en fonction de la désorientation. A cet effet nous avons choisi l'exemple de cristaux, appartenant au système cubique, désorientés autour d'une rangée [001], et placés symétriquement par rapport au plan de joint. Nous avons utilisé les mêmes notations que dans notre précédente Note ([1]).

La figure 1 représente le système des glissements dans le cas d'une désorientation $\omega$ faible. Si $d$ est le diamètre atomique du métal, on a

$$a = \frac{d}{4}.$$

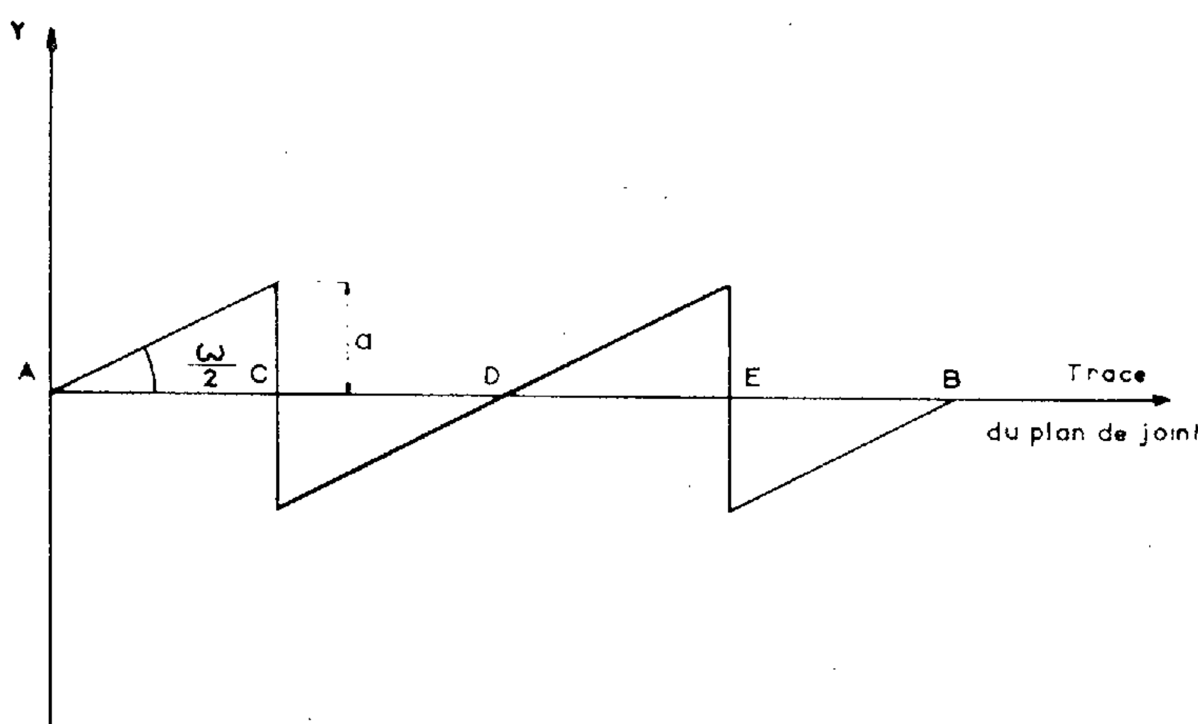



Fig. 1. — Glissements dans le cas d'un joint de faible désorientation.

Pour les rangées denses voisines du plan de joint, un glissement inférieur ou égal à $d/4$ est en effet toujours suffisant pour amener les centres des atomes dans le plan de joint ou à une distance $d/2$ de ce plan (atomes tangents au plan dans ce cas).

Dans ces conditions :

$$(1) \qquad f(x) = \frac{2a}{\pi} \sum_{1}^{N} (-1)^{n+1} \frac{1}{n} \sin \frac{2\pi}{p} n x.$$

On en déduit

$$W_G = \frac{8}{\pi} \mu \frac{a^2}{p} \sum_{1}^{N} \frac{1}{n}$$

En tenant compte, d'autre part, des relations

$$a = \frac{p}{2}\operatorname{tg}\frac{\omega}{2} \# \frac{p\omega}{4} \qquad \text{et} \qquad \sum_1^N \frac{1}{n} = \operatorname{Log} N + \alpha, \qquad \text{avec} \quad 0,577 < \alpha < 1,$$

on obtient finalement

$$(2) \qquad W_G = \frac{1}{2\pi}\mu\, d\omega\left(\operatorname{Log}\frac{d}{i\omega} + \alpha\right).$$

Cette formule est pratiquement identique à celle qu'on déduit de la théorie des dislocations (2) et qui s'écrit

$$W_G = E_0\omega(A - \operatorname{Log}\omega).$$

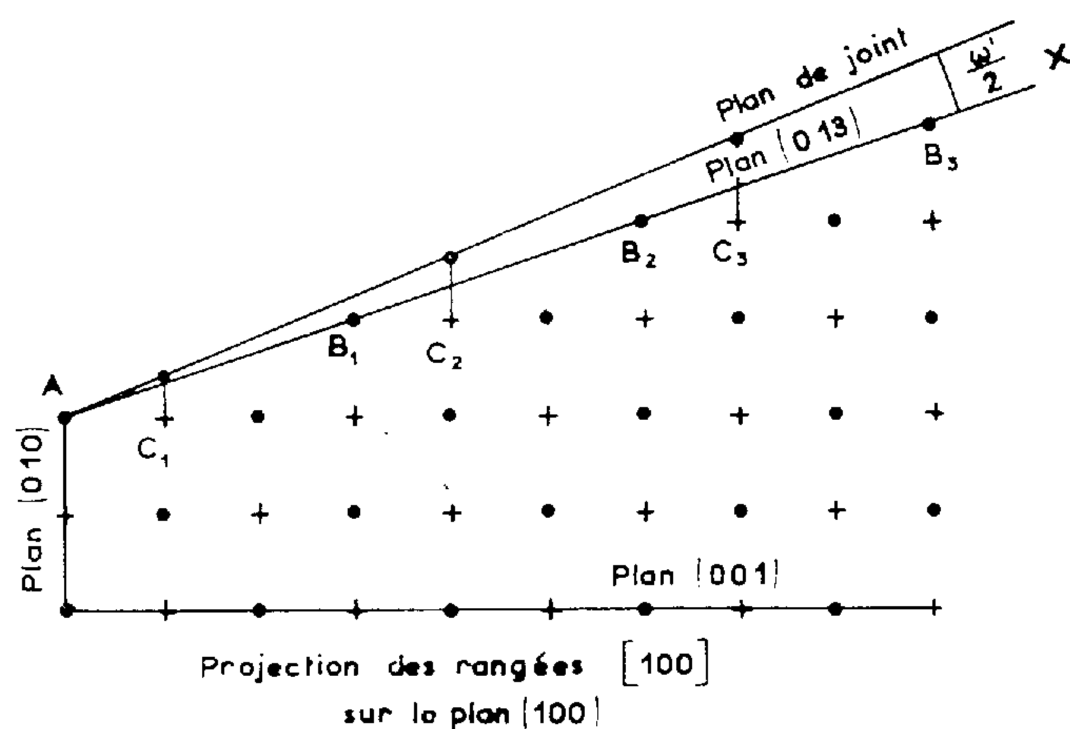



Fig. 2. — Influence d'une faible désorientation du ω′ plan de joint par rapport à un plan de macle.

En ce qui concerne les joints de macle, nous avons obtenu, en particulier, les résultats suivants :

| Plan de macle. | $\operatorname{tg}\frac{\omega}{2}$. | ω. | N. | $W_G$. |
|---|---|---|---|---|
| (016) ............. | $\frac{1}{6}$ | 18°55′ | 6 | $68.10^{-4}\times 2\pi\mu d$ |
| (015) ............. | $\frac{1}{5}$ | 22°37′ | 5 | $52.10^{-4}\times 2\pi\mu d$ |
| (012) ............. | $\frac{1}{2}$ | 53°08′ | 2 | $5.10^{-4}\times 2\pi\mu d$ |
| (045) ............. | $\frac{4}{5}$ | 77°19′ | 5 | $40.10^{-4}\times 2\pi\mu d$ |
| (056) ............. | $\frac{5}{6}$ | 78°37′ | 6 | $35.10^{-4}\times 2\pi\mu d$ |

Enfin, un joint voisin d'un plan de macle sera obtenu (*fig.* 2) en augmentant la désorientation ω d'une quantité petite ω′. La fonction $f(x)$ pourra être considérée, dans une certaine mesure, comme la somme :

— de la fonction $f_1(x)$, relative au joint de macle voisin, et d'amplitude $a_m$;

— de la fonction $f_2(x)$, relative à un joint de faible désorientation $\omega'$, et d'amplitude $a - a_m$, $a$ étant l'amplitude maximale pour le réseau considéré. Dans notre cas particulier, $a = d/4$.

Il n'y aura pas, en général, de relation précise entre les phases des fonctions $f_1(x)$ et $f_2(x)$, de sorte que l'énergie $W'_G$ sera simplement la somme des énergies correspondant à $f_1(x)$ et $f_2(x)$. On aura

$$W'_G = W_{G_m} + \frac{2}{\pi}\mu(a - a_m)\omega'\left(\text{Log}\frac{d}{i\omega'} + \alpha\right).$$

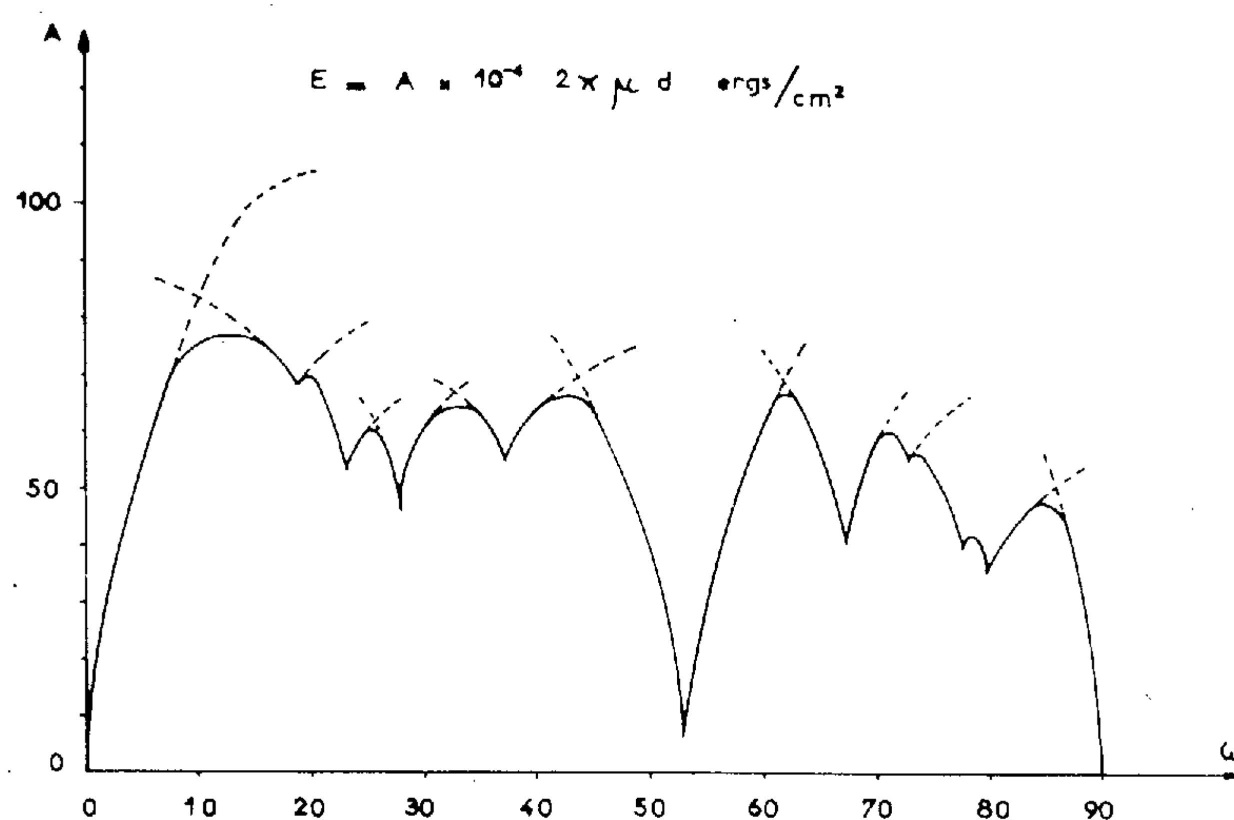



Fig. 3. — Courbe approximative calculée de l'énergie en fonction de la désorientation (réseau cubique; désorientation autour de [001].

Nous avons pu établir, dans ces conditions, la courbe de la figure 3. Pour les valeurs de $\omega$ intermédiaires entre celles de deux joints de macle, l'application stricte de la formule (3) n'est évidemment plus permise si $\omega'$ dépasse quelques degrés : néanmoins, les courbes correspondantes ont été figurées en traits interrompus et les raccordements ont été effectués de manière approximative. Un calcul précis serait évidemment possible en appliquant la méthode générale.

Sur la courbe les « rebroussements » d'énergie, au voisinage des valeurs correspondant à des plans de macle, apparaissent nettement.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) C. Goux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2970.

(2) W. T. Read et W. Shockley, *Imperfections in nearly perfect crystals*, 1952, p. 352.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique, Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des carbures de revenu de la martensite par micrographie électronique et microdiffraction des électrons.* Note (*) de MM. **Tibor Baumann** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont mis en évidence la formation de carbure ε fibreux et de cémentite lamellaire dans les joints de macle de la martensite obtenue par trempe depuis 1000°C d'échantillons compacts d'un alliage fer-carbone pur hypereutectoïde.

Nous avons préparé au four à induction sous vide un alliage fer-carbone pur à partir d'un mélange de fer ex-carbonyle et de charbon de saccharose. Il contenait 1,5 % de carbone, 0,05 % d'aluminium, 0,015 % d'azote et des proportions de chrome, de manganèse et de silicium inférieures à 0,015 %. Le soufre et le phosphore n'étaient pas dosables par les méthodes d'analyse classique.

La trempe d'échantillons parallélépipédiques de $6 \times 6 \times 20\ mm^3$ était effectuée de 1000°C dans un grand volume d'eau maintenue à 15°C. La vitesse maximale de refroidissement, atteinte à 700°C, était de 410°C/s. La vitesse de refroidissement au passage au point M*s* (140°C) était de l'ordre de 20°C/s. Nous avons obtenu ainsi une martensite à structure géante que nous avons soumise à un revenu de 24 h, dans l'atmosphère ambiante, à différentes températures allant de 120 à 360°C. Les observations étaient effectuées sur une surface libérée par fracture au cœur de l'échantillon.

La formation des carbures se manifeste dès 120°C par une inversion de teinte des aiguilles de martensite. Cependant la microdiffraction électronique ne permet pas d'identifier ce précipité quasi amorphe.

Entre 160 et 200°C on identifie facilement le carbure ε qui présente une structure de fibre très nette (*fig. a*). La micrographie des parti-

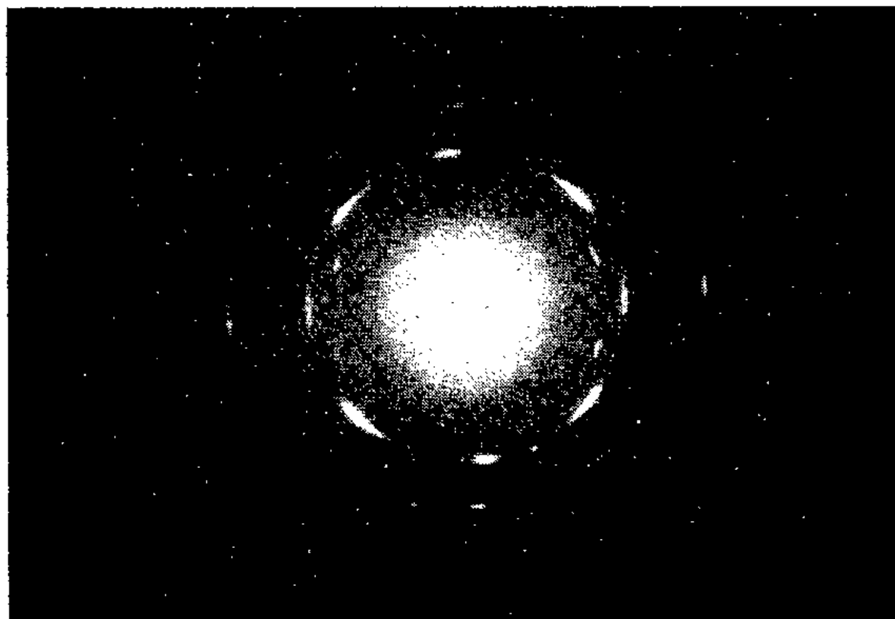


Fig. *a*.



Fig. *b*.

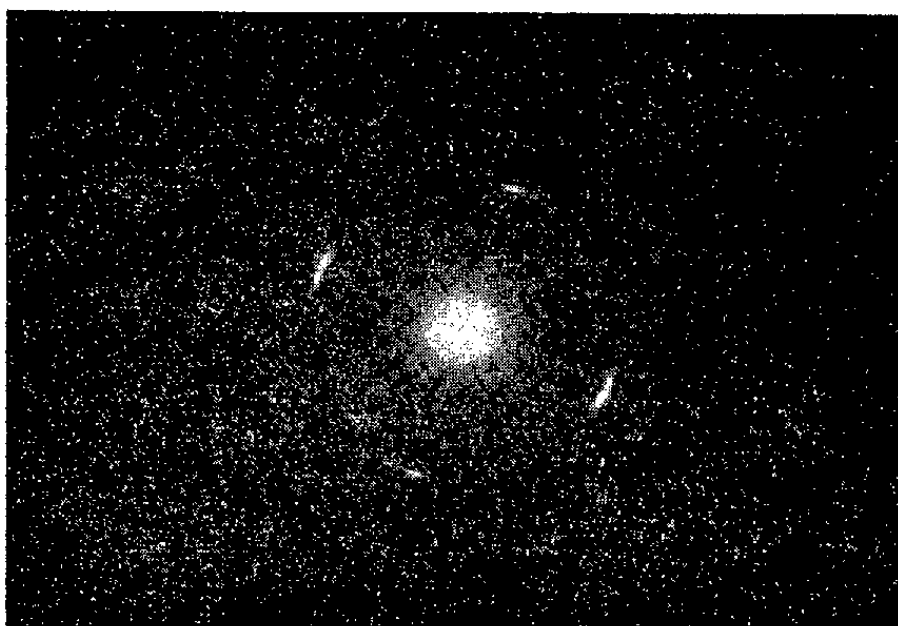


Fig. *c*.

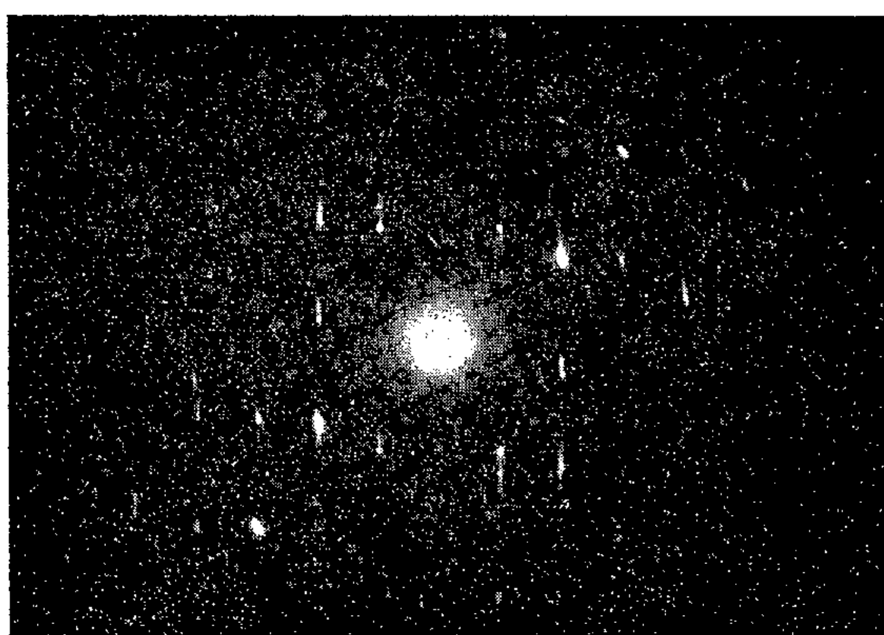


Fig. *d*.

Clichés de microdiffraction et micrographie électronique obtenus sur des carbures extraits (tension d'accélération 75 kV).

*a*. Carbure ε fibreux.

*b*. Micrographie des carbures extraits (carbure ε) (G × 30 000).

*c*. Cliché de microdiffraction de carbure ε avec des taches décomposées.

*d*. Cémentite lamellaire.

cules extraites (*fig. b*) montre que les fibres de carbure $\varepsilon$ s'alignent le long de deux directions perpendiculaires. Cette propriété est confirmée par le dédoublement des taches qu'on observe sur la *figure c* fait sur une préparation très mince. Ces observations constituent une preuve directe de la théorie de Pitsch et Schrader (1) relative à la précipitation du carbure $\varepsilon$ à partir de la martensite.

Au-dessus de 300°C on observe uniquement de la cémentite lamellaire (*fig. d*).

Entre 200 et 300°C le carbure $\varepsilon$ et la cémentite coexistent. L'épaisseur des lamelles de cémentite croît avec la durée du revenu. A durée de revenu égale, elle est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Ce sont les lamelles les plus fines que Jack (2) puis Marion et Faivre (3) ont, à l'échelle des rayons X, qualifiées de « cémentite bidimensionnelle ».

Nos observations au microscope électronique à faible grossissement (× 6 000) et l'examen des clichés de microdiffraction des électrons nous ont conduits à penser que la précipitation des carbures à partir de la martensite est un phénomène continu qui est d'autant plus avancé que la température est plus élevée et, dans une certaine mesure, que la durée du recuit est plus longue.

D'autre part, la précipitation des carbures permet de « visualiser » la microstructure maclée de la martensite à forte teneur en carbone que Kelly et Nutting (4) avaient mise en évidence sur des coupes d'acier amincies.

Le fait que le carbure $\varepsilon$ présente deux directions de fibres perpendiculaires ne nous paraît pas incompatible avec le fait que les coupes amincies de Kelly et Nutting (4) ne montrent qu'une direction de plan de macle : il est possible que ces deux directions ne puissent pas être observées simultanément sur une même coupe; il se pourrait également que les deux directions de fibres du carbure $\varepsilon$ soient contenues dans un même plan de macle.

Nous pensons que la formation du carbure $\varepsilon$ est étroitement liée à l'existence de ces macles. Les martensites non maclées ne seraient pas capables de donner naissance à ce carbure ce qui expliquerait les nombreuses contracdictions qu'on rencontre dans la littérature.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) W. Pitsch et A. Schrader, *Arch. für das Eisenhüttenwesen*, 29, 1958, p. 715.

(2) K. H. Jack, *J. Iron and Steel Inst.*, septembre 1951, p. 26.

(3) F. Marion et R. Faivre, *Rev. Métal.*, mai 1958, p. 459.

(4) P. M. Kelly et J. Nutting, *J. Iron and Steel Inst.*, 197, 1961, p. 199.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Comparaison des phénomènes d'autodiffusion en volume et aux joints de grains dans le fer fritté et le fer massif.* Note (*) de MM. **Pierre Guiraldenq**, **Marc Aucouturier**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Bien qu'on ait tenté d'attribuer la diffusion dans les deux structures $\alpha$ et $\gamma$ du fer à un mécanisme lacunaire, celui-ci prête à de nombreuses objections dans le cas de la phase cubique centrée (1). Pour préciser le rôle des lacunes dans le mécanisme d'autodiffusion du fer $\alpha$ et $\gamma$, nous avons comparé les processus d'autodiffusion dans un matériau fritté et dans un métal massif de même pureté.

On a proposé (2) que, les pores d'un fritté jouant le rôle de sources de lacunes, leur interaction avec les joints de grains dans les derniers stades du frittage permette à un flux de lacunes de s'établir dans la masse des cristaux, ces lacunes cheminant ensuite dans les joints vers la surface. Ce courant additionnel de lacunes accélérerait l'autodiffusion en volume et intergranulaire. La mesure des coefficients d'autodiffusion dans le métal fritté devrait donc confirmer ou infirmer les hypothèses proposées pour le mécanisme de diffusion si certaines conditions sont réalisées :

1° une évolution de la structure poreuse doit se produire au cours du recuit justifiant l'hypothèse de l'existence du flux supplémentaire de lacunes;

2° l'interprétation des résultats expérimentaux doit montrer que la solution de l'équation de Fick valable pour le métal massif (6), l'est aussi pour les frittés malgré la présence des pores;

3° une bonne stabilité de la taille de grains doit être réalisée pour permettre l'étude de l'autodiffusion dans les joints.

La première et la dernière conditions étant contradictoires, on réalise un compromis en arrêtant la densification pendant son dernier stade.

Les échantillons poreux ont été préparés par frittage d'une poudre de fer ex-carbonyle (99,9 %) dans les conditions suivantes :

*a.* une compression de 6 t/cm² suivie d'un frittage de 65 h à 850°, donnant une taille moyenne des grains stable et égale à 100 μ;

*b.* une compression de 6 t/cm² suivie d'un frittage de 2 h à 850°, puis d'une recompression de 3 t/cm², d'un recuit de 2 h à 870° et d'un recuit final de 1 h à 950°, donnant des grains de taille grossière ($\simeq$ 1 mm). Ce matériau a été prérecuit en $\gamma$ afin d'éviter une évolution trop brutale de la structure au passage $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ pour les mesures effectuées en $\gamma$ (condition 3° ci-dessus). Deux mesures de contrôle ont été faites avec ce matériau en $\alpha$;

*c.* une compression de 6 t/cm² suivie d'un frittage de 40 h à 800°, donnant une densité de pores supérieure à celle du cas *a*. Ces échantillons ont été utilisés pour les essais aux basses températures car ils répondaient de façon plus satisfaisante à la première condition.

Enfin nous avons effectué des mesures sur un métal massif obtenu, soit en densifiant des frittés par laminages et recuits successifs, soit par fusion et coulée de la poudre ex-carbonyle. Nous avons vérifié que les résultats obtenus avec ce métal étaient en accord avec ceux de différents auteurs (3), (4), (5) obtenus sur des fers de pureté comparable.

La méthode de Gruzin généralisée (6), a permis le calcul sur un même échantillon des coefficients d'autodiffusion en volume et intergranulaire.

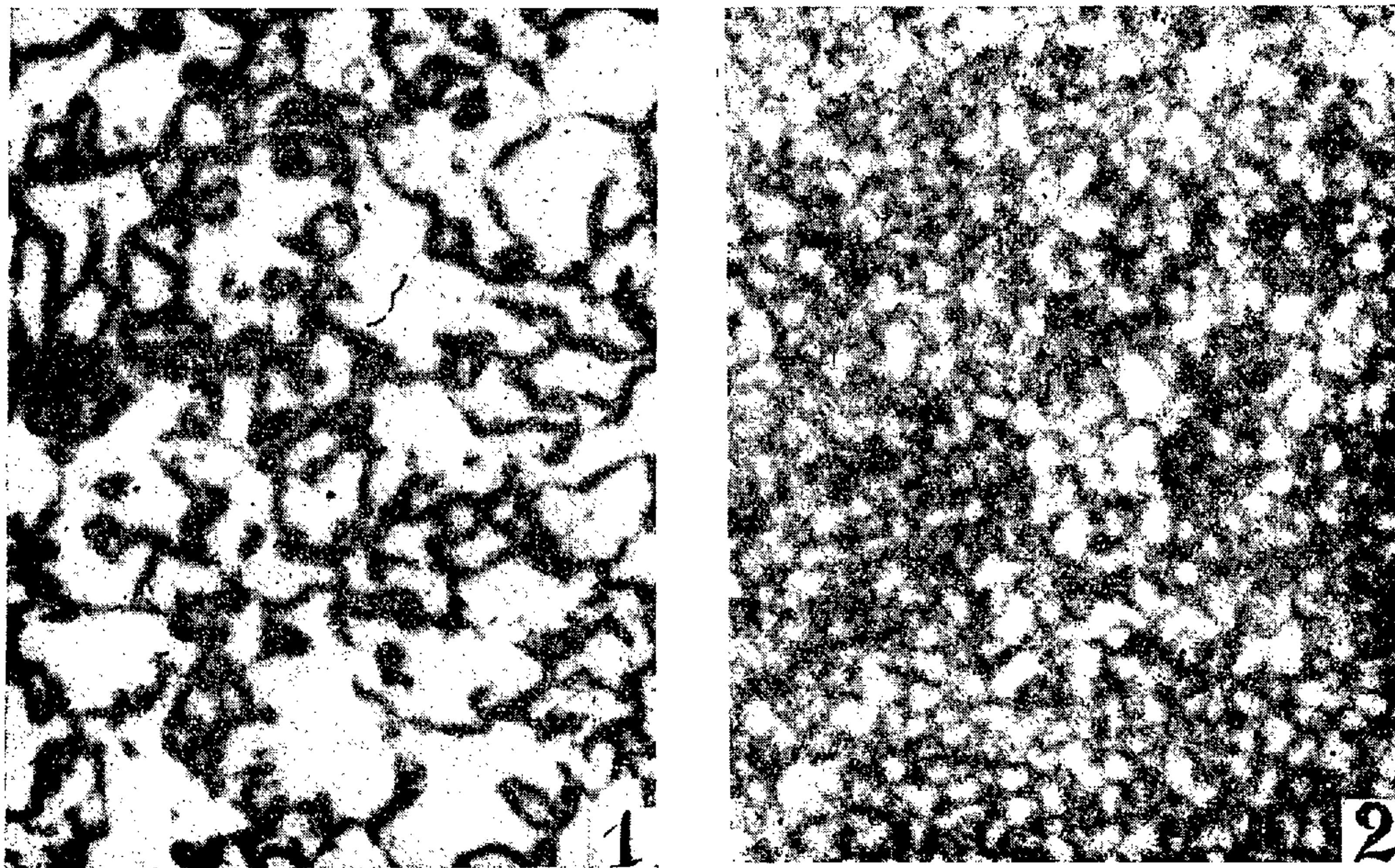



Fig. 1. — Autoradiographie d'un échantillon du type *b* effectuée après un recuit à 667°C et une abrasion de 50 μ environ (G × 20).

Fig. 2. — Autoradiographie d'un échantillon du même type après un recuit à 1240°C et une abrasion de 100 μ environ (G × 20).

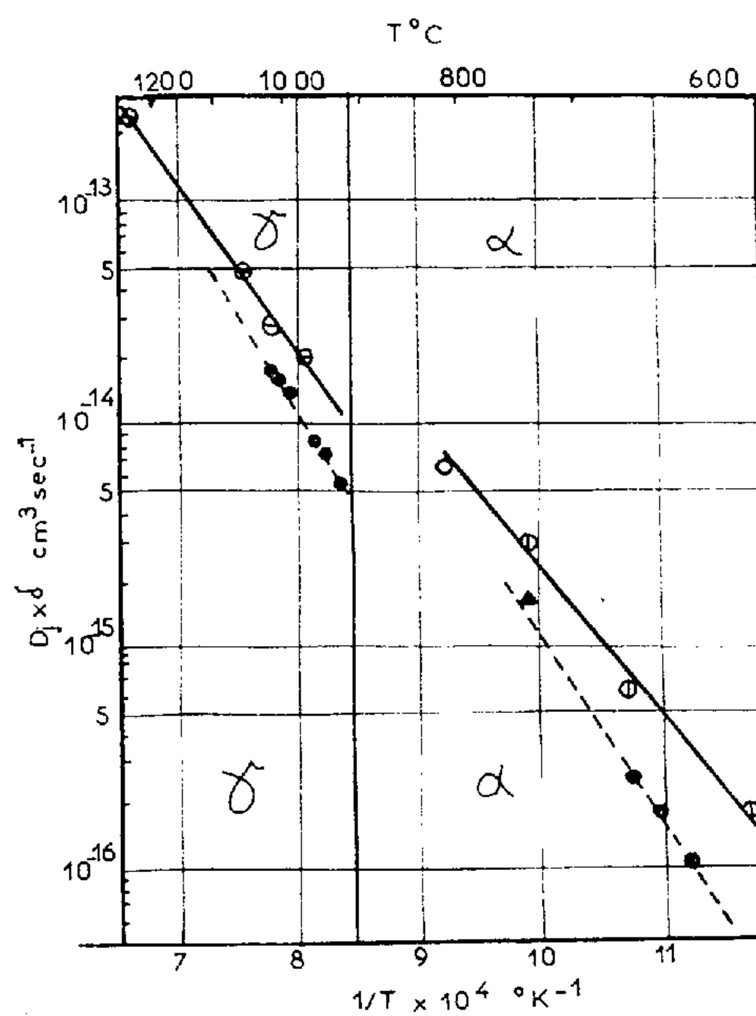



Fig. 3.

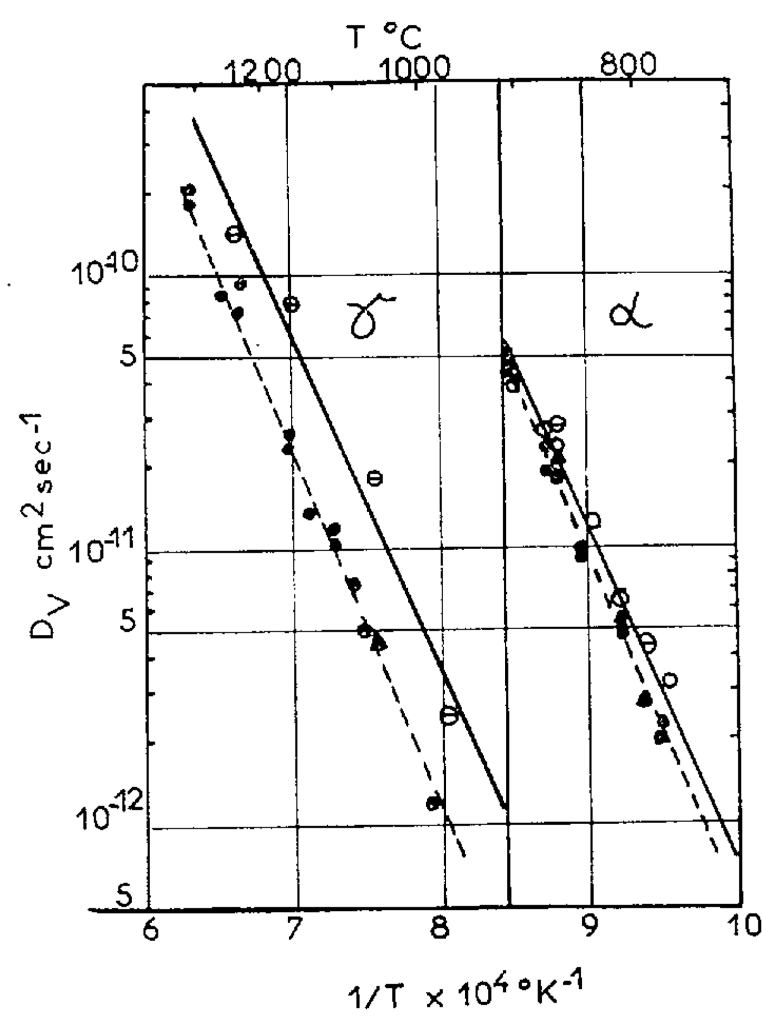



Fig. 4.

Fig. 3. — Diffusion intergranulaire : représentation des droites $\log(D_j \delta) = f(1/T)$ pour le métal massif et le métal fritté en phases α et γ.

Fig. 4. — Diffusion en volume : représentation des droites $\log(D_v) = f(1/T)$ pour le métal massif et le métal fritté en phases α et γ.

● métal massif réf. ([3]), ([4]) et ([5]); ▲ ex-carbonyle massif;

⊙ matériau fritté (*a*); ⊖ matériau fritté (*b*); ⦶ matériau fritté (*c*).

Une autoradiographie effectuée sur chaque échantillon après détermination des coefficients $D_v$ et $D_j$ a permis de vérifier que la diffusion intergranulaire était suffisante et que la structure du métal n'avait pas trop évolué durant le recuit. Les figures 1 et 2 en donnent deux exemples.

Pour l'autodiffusion aux joints, la figure 3 montre que le produit $D_j.\delta$ est plus grand dans le métal fritté que dans le même matériau massif. De plus, l'énergie d'activation est inférieure pour le métal poreux ($\simeq$ 30 kcal/at-g au lieu de 39 en $\alpha$, et 36,7 kcal/at-g au lieu de 40,3 en $\gamma$). Enfin, nous avons observé pour les frittés une diffusion intergranulaire à des températures où elle n'est plus décelable sur métal massif ([7]) (*fig.* 2). Ceci prouve que les joints du fritté sont plus perturbés. Ainsi l'hypothèse de l'élimination des pores par l'intermédiaire des joints se trouve renforcée.

La figure 4 montre que, en phase $\gamma$, les coefficients d'autodiffusion en volume du fritté sont supérieurs d'un facteur 2,5 à 2,7 à ceux du matériau massif. *En phase $\alpha$ par contre les différences entre métal massif et fritté sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.*

Cette augmentation des coefficients de diffusion en $\gamma$ peut être attribuée au flux de lacunes dû à l'évolution du matériau poreux. On peut en effet admettre que le passage en $\gamma$ provoque dans le métal l'apparition de parois de polygonisation, de sorte que des gradients localement importants de lacunes peuvent s'établir entre les pores et ces parois sans que la concentration moyenne en lacunes en soit fortement affectée.

Le fait qu'il n'y ait pas de différence notable entre les coefficients d'autodiffusion en volume en $\alpha$ dans le métal fritté ou massif indiquerait que ce flux supplémentaire de lacunes jouerait peu de rôle en $\alpha$. Ceci est aussi vrai pour un fritté prérecuit en $\gamma$ et donc polygonisé. Ainsi l'autodiffusion en $\alpha$ ne serait pas régie *uniquement* par un mécanisme lacunaire. On peut par exemple envisager un mécanisme d'échanges interatomiques mettant en jeu plusieurs atomes ([8]). Les traceurs donnent des mesures d'autodiffusion qui intègrent les deux mécanismes. Pour la phase cubique à faces centrées par contre, le mécanisme lacunaire serait prépondérant.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) P. Guiraldenq, *Métaux, Corr. Ind.*, 36, 1961, p. 257.

([2]) G. Cizeron, *Thèse*, Paris, 1957.

([3]) F. S. Buffington, K. Hirano et M. Cohen, *Acta Mét.*, 5, 1961, p. 434.

([4]) P. Lacombe, P. Guiraldenq et C. Leymonie, *Proc. 2e conf. U.N.E.S.C.O. Emploi des radiotraceurs dans les sciences physiques et d'industrie*, Copenhague, septembre 1960 (sous presse).

([5]) C. Leymonie, *Thèse*, Paris, 1960.

([6]) P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.

([7]) C. Leymonie et P. Lacombe, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 74.

([8]) C. Zener, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 346.

*(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.)*

MÉTALLURGIE. — *La protection de l'acier par phosphatation à température élevée.* Note (*) de M. **André Hache**, présentée par M. Georges Chaudron.

En opérant sous pression, il est possible de réaliser le traitement de phosphatation de l'acier à une température élevée. La couche de phosphatation obtenue dans ces conditions présente une résistance accrue à la corrosion provoquée par les agents atmosphériques ou par l'eau de mer.

Les traitements de protection de l'acier par phosphatation s'effectuent généralement à une température voisine de 100°C. Pratiquement, il est difficile de maintenir le bain à cette température sans atteindre l'ébullition qui provoque la pollution des couches de phosphate par la mise en suspension des boues toujours présentes au fond des cuves.

Devant cette difficulté, nous nous sommes proposés de vérifier l'influence de la température du bain de traitement sur les propriétés des revêtements de phosphates obtenus sur l'acier ordinaire.

Toutes choses égales d'ailleurs, nous avons constaté, tout au moins en ce qui concerne la résistance à la corrosion, que les qualités protectrices de la couche de phosphates augmentaient avec la température de traitement. Cette constatation nous a incité à réaliser l'opération de phosphatation sous pression afin de pouvoir dépasser largement la température de 100° sans provoquer l'ébullition du bain. Nous avons utilisé un autoclave dont le réglage, prévu par le constructeur, permet d'atteindre une pression de 1,400 kg, ce qui correspond à une température d'environ 125°.

Afin d'éviter toute réaction du bain sur l'alliage constituant l'autoclave, celui-ci était disposé dans un bécher en pyrex, partiellement immergé dans l'eau.

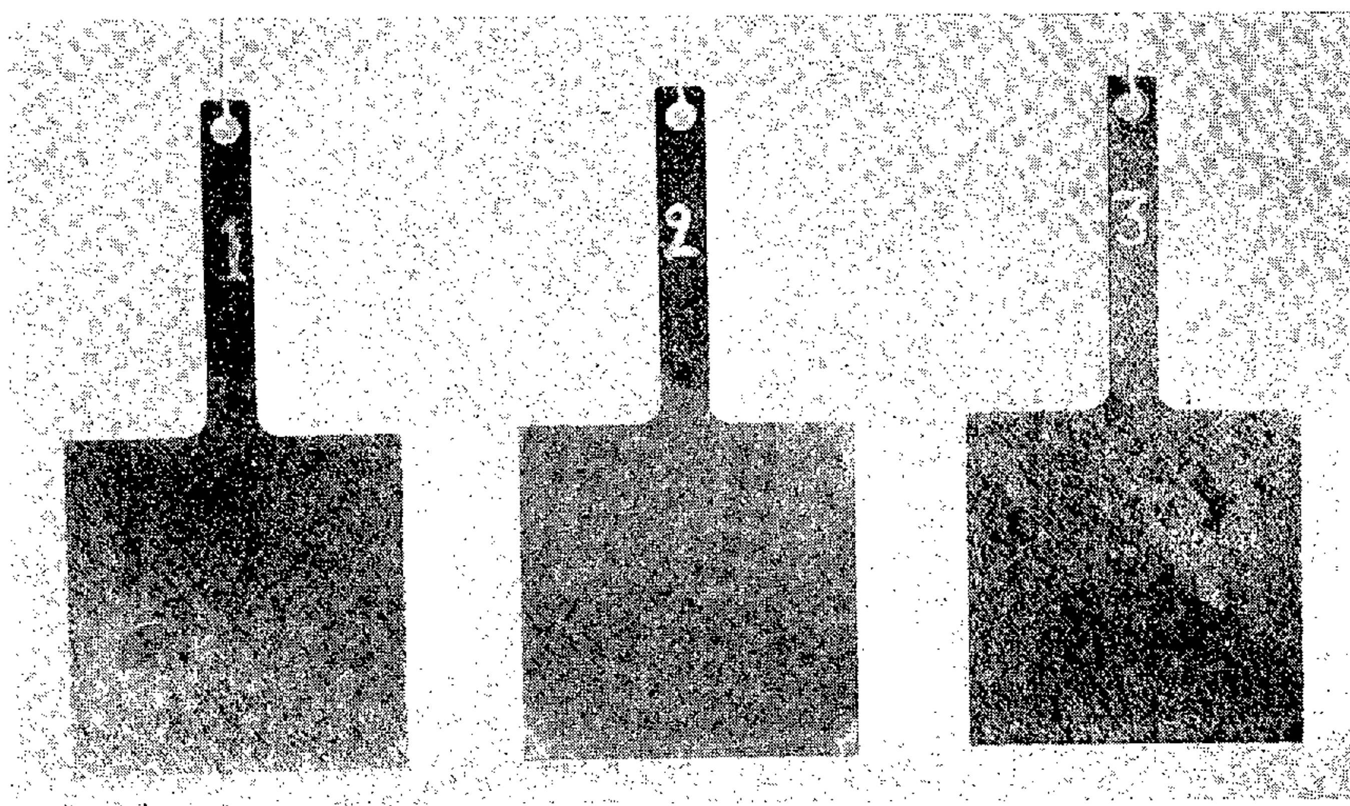
La plupart des bains utilisés couramment dans l'industrie pour la phosphatation de l'acier, peuvent également être employés pour ce traitement sous pression à température élevée. Un bain de composition simplifiée, contenant par exemple 50 g par litre de phosphate de manganèse et dont l'acidité libre est réglée au pH 3 par une addition d'acide orthophosphorique, permet d'obtenir de bons résultats.

Pour déterminer le comportement aux épreuves de corrosion des couches de phosphates obtenues sur l'acier selon la méthode habituelle de traitement vers 95° par rapport au procédé sous pression à 125°, nous avons préparé une série d'éprouvettes traitées suivant ces deux techniques pendant une même durée de 30 mn et dans un bain de même composition.

La figure 1 représente la photographie de trois éprouvettes d'acier exposées pendant deux mois aux intempéries naturelles de la Station de corrosion de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie à Saint-Germain-en-Laye (atmosphère rurale humide).

Après cette durée d'exposition, on constate que l'échantillon phosphaté sous pression, donc à température élevée, est demeuré intact, tandis que l'échantillon phosphaté selon la méthode courante vers 95° est gravement altéré.

D'une manière générale, les pièces phosphatées en acier ne peuvent subir des épreuves de corrosion qu'après un traitement complémentaire de protection : imprégnation d'huile ou application de peinture; nous insistons pour préciser que les essais de corrosion indiqués ci-dessus ont été effectués sur des échantillons n'ayant subi absolument aucun traitement complémentaire de protection.




1. Échantillon phosphaté selon la méthode ordinaire.
2. Échantillon phosphaté selon la méthode sous pression.
3. Échantillon témoin non phosphaté.

Nous avons également expérimenté la tenue à l'eau de mer, selon la méthode des immersions et émersions alternées, d'une série d'échantillons d'acier phosphatés selon les deux méthodes. Il s'agit, dans ce cas, d'une épreuve de corrosion sévère et les échantillons phosphatés selon la technique ordinaire présentent dès les premières heures de sérieuses traces d'altération, les échantillons phosphatés sous pression peuvent demeurer inaltérés pendant plusieurs jours.

On sait que pour subir le traitement de phosphatation, les pièces d'acier doivent être, non seulement parfaitement propres mais également être exemptes de traces de rouille.

Un autre avantage de la phosphatation sous pression à température élevée, est que la présence de rouille, tout au moins en faible quantité, est sans influence sur les qualités de la couche protectrice.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie de Saint-Germain-en-Laye.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Calcul de la chaleur de fusion du fer à partir des diagrammes de phases de différents systèmes binaires.* Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après avoir exposé la méthode de calcul, nous examinons la précision nécessaire pour l'appliquer correctement. La chaleur de fusion du fer $\delta$ est déduite de trois diagrammes de phase : Fe-$Fe_3P$, Fe-S, Fe-C. Le diagramme Fe-C est également utilisé pour estimer la chaleur de fusion du fer $\gamma$.

Considérons le solvant A d'un système binaire A-B, à une température T, inférieure à la température de fusion de A. Un solide de fraction molaire $N_A^S$ et un liquide de fraction molaire $N_A^L$ sont en équilibre avec la même pression de vapeur P. La valeur de P est liée à la pression de vapeur $P_0^S$ au-dessus du corps pur A solide et à la pression de vapeur $P_0^L$ au-dessus du corps pur A liquide surfondu par les relations

$$P = N_A^S \gamma_A^S P_0^S = N_A^L \gamma_A^L P_0^L,$$

où $\gamma_A^S$ et $\gamma_A^L$ sont les coefficients d'activité respectifs.

La variation d'énergie libre mise en jeu à la fusion du corps pur A, suivant l'isotherme T, est $\Delta G = RT \ln (P_0^L/P_0^S) = RT \ln (N_A^S \gamma_A^S / N_A^L \gamma_A^L)$.

Soit $\varphi$ (T) l'enthalpie du corps pur solide et $f$ (T) l'enthalpie du corps pur liquide, en fonction de la température; exprimons $\Delta G/T$ à l'aide des fonctions $\varphi$ et $f$,

$$R \ln \left( \frac{N_A^S \gamma_A^S}{N_A^L \gamma_A^L} \right) = \frac{f - \varphi}{T} - \left[ \int \frac{f' \, dT}{T} - \int \frac{\varphi' \, dT}{T} \right].$$

En différentiant par rapport à T, on obtient

$$d \left[ R \ln \left( \frac{N_A^S \gamma_A^S}{N_A^L \gamma_A^L} \right) \right] = \frac{f' - \varphi'}{T} dT - \frac{f - \varphi}{T^2} dT - \left[ \frac{f' - \varphi'}{T} dT \right],$$

d'où

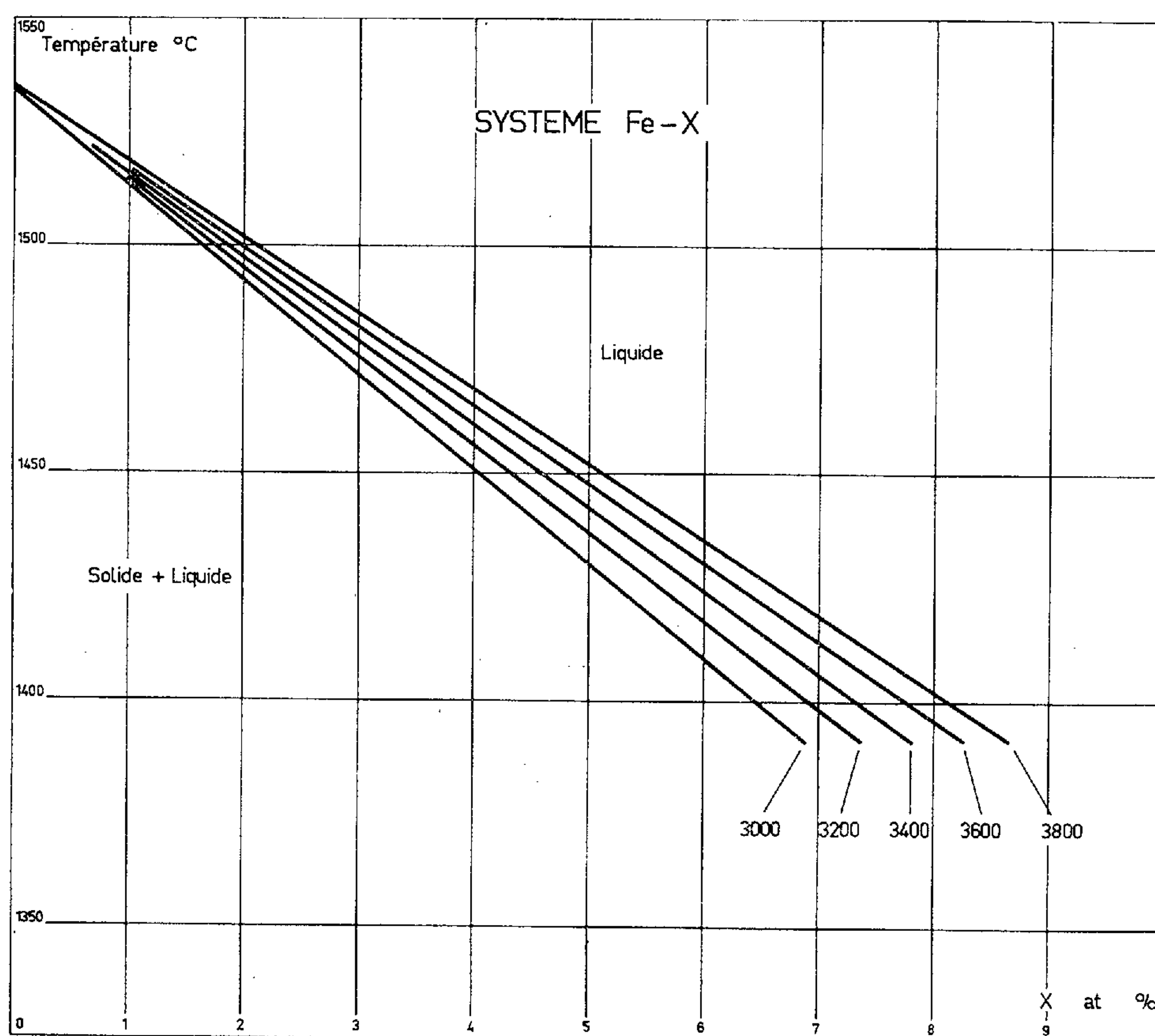
$$d \left( \ln \frac{N_A^S \gamma_A^S}{N_A^L \gamma_A^L} \right) \Big/ d \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{f - \varphi}{R} = \frac{\Delta H}{R}.$$

Dans le cas où $\Delta H$ est une constante, $\ln (N_A^S \gamma_A^S / N_A^L \gamma_A^L)$ est une fonction linéaire de $1/T$, de pente $\Delta H/R$. A l'aide de cette relation, K. K. Kelley [1] a calculé la chaleur de fusion de nombreux métaux et, faute de données suffisantes, a souvent pris arbitrairement $\gamma_A^S/\gamma_A^L = 1$ et même quelquefois $N_A^S \gamma_A^S / N_A^L = 1$.

L'exactitude requise dans la connaissance d'un diagramme pour l'application de cette méthode apparaît sur la figure 1, représentant un système imaginaire Fe-X. Pour simplifier, la solubilité en phase solide est supposée nulle et le coefficient d'activité en phase liquide $\gamma_A^L$ est provisoirement pris égal à l'unité. La chaleur de fusion sert de paramètre pour le tracé

du liquidus. L'établissement expérimental d'un tel diagramme dans le domaine 0 à 3 % de soluté avec une incertitude de 3°C sur l'abaissement de température entraîne une incertitude de 200 cal sur la chaleur de fusion. Un même effet peut résulter d'une erreur de 0,2 % sur l'activité. L'étude d'un domaine restreint impose une connaissance très précise de la température et l'évaluation de la pente à l'origine ne peut conduire qu'à un ordre de grandeur.

Les systèmes binaires à base de fer les mieux connus actuellement, et dont le domaine à deux phases est suffisamment étendu pour être utilisé avec précision, sont les suivants : Fe-$Fe_3P$, Fe-S, Fe-C.




Le liquidus du système Fe-P a été récemment déterminé par G. Urbain [2], le solidus est moins précis [3], [4]. Ce système considéré comme une solution idéale de $Fe_3P$ dans Fe, entre 1 535 et 1 350°C, conduit à une chaleur de fusion du fer $\delta$ : $\Delta H = 3\,220$ cal.

Le liquidus du système Fe-S est connu depuis longtemps [5], [6], mais la détermination de son solidus est plus récente [7]. En utilisant le coefficient d'activité du soufre en solution liquide, d'après de récentes mesures [8], [9], [10], on obtient pour le fer $\delta$ une relation linéaire entre 1 535 et 1 495°C de pente $\Delta H = 3\,360$ cal.

Le système Fe-C a été tout dernièrement réétudié par M. G. Benz et J. F. Elliott [11] et R. A. Buckley et W. Hume-Rothery [12]; de plus, les coefficients d'activité sont connus [13], [14]. On obtient pour le fer $\delta$, entre 1 535 et 1 495°C : $\Delta H = 3\,270$ cal.

L'ensemble de ces résultats nous conduit à proposer une moyenne de $3\,300 \pm 100$ cal pour la chaleur de fusion du fer $\delta$ (structure cubique à maille centrée). Cette valeur, inférieure de 400 cal à celle calculée autrefois par K. K. Kelley [1], résulte de l'accroissement de la précision dans la connaissance des diagrammes de phases et de l'introduction des coefficients d'activité.

Nous ne connaissons aucune évaluation de la chaleur de fusion du fer $\gamma$ (structure cubique à faces centrées). Nous avons tenté cette estimation à l'aide du système Fe-C [11], [12], en utilisant les coefficients d'activité [13], [14]. Nous obtenons entre 1 485 et 1 445°C, une chaleur de fusion $\Delta H = 4\,400$ cal. La température hypothétique de fusion du fer $\gamma$ pur serait située, par extrapolation, vers 1 520°C.

La différence de 1 100 cal entre la chaleur de fusion du fer $\delta$ et celle du fer $\gamma$ est environ deux fois plus élevée que les mesures de capacité calorifique en phases solides ne le laissent prévoir [15]. Nous pensons que les résultats d'un travail expérimental actuellement en cours, permettront d'expliquer prochainement cette différence.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) K. K. KELLEY, *Bulletin* 393, *Bur. of Mines*, 1936, p. 52.
(2) G. URBAIN, *Rev. Métal.*, 56, n° 2, 1959, Annexe 1, p. 95.
(3) J. L. HAUGHTON, *J. Iron and Steel Inst.*, 115, 1927, p. 417.
(4) M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Co., New-York, 1958.
(5) K. FRIEDRICH, *Métallurgie*, 7, 1910, p. 257.
(6) R. LOEBE et E. BECKER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 77, 1912, p. 301.
(7) T. ROSENQUIST et B. L. DUNICZ, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1950, p. 604.
(8) AKIRA ADACHI et ZEN-ICHIRO MORITA, *Techn. Rep. Osaka Univ.*, 8, 1958, p. 385.
(9) C. W. SHERMAN, H. I. ELVANDER et J. CHIPMAN, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 334.
(10) J. A. CORDIER et J. CHIPMAN, *J. Metals*, 1955, p. 905.
(11) M. G. BENZ et J. F. ELLIOTT, *Publication du M. I. T.*, avril 1960.
(12) R. A. BUCKLEY et W. HUME-ROTHERY, *J. Iron and Steel Inst.*, 196, 1960, p. 403.
(13) A. RIST et J. CHIPMAN, *Rev. Métal.*, 53, n° 10, 1956, p. 796.
(14) RODNEY P. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1163.
(15) M. OLETTE et A. FERRIER, *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, 2, 4 H-N. P. L., Londres, 1959.

*(Département Chimie-Physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Modèles d'interaction pour alliages ternaires liquides.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier**, **Francis Durand** et **Pierre-Jean Laurent**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Les auteurs étendent aux systèmes ternaires les deux modèles d'interaction par paires d'atomes de Van Laar et de Guggenheim ([1]) qu'ils appliquent à la représentation des enthalpies de mélange des systèmes Cd-Sn-Bi, Cd-Pb-Sn, Cd-Pb-Bi. L'accord, satisfaisant pour le modèle quasi chimique, meilleur pour celui de Van Laar, suggère une prépondérance de l'effet de volume dans les systèmes étudiés.

En vue d'estimer les propriétés thermodynamiques d'un alliage ternaire liquide à partir de celles des binaires qui le constituent, les auteurs ont étendu aux systèmes ternaires deux modèles d'interaction par paires d'atomes. Pour le modèle de Van Laar ternaire, l'enthalpie de mélange vérifie l'équation

$$\Delta H = \frac{\overline{\Delta H}_A^{\infty} V_B x_A x_B + \overline{\Delta H}_B^{\infty} V_C x_B x_C + \overline{\Delta H}_C^{\infty} V_A x_C x_A}{x_A V_A + x_B V_B + x_C V_C}, \tag{1}$$

$x_A$, $x_B$, $x_C$ sont les fractions molaires, $V_A$, $V_B$, $V_C$ les volumes atomiques. Le raisonnement du modèle quasi chimique ternaire repose sur le calcul des nombres $m$, $n$, $p$ de paires BC, CA, AB, solutions du système (2).

$$\begin{cases} (x_B - m - p)(x_C - n - m) - m^2 \exp\left(\dfrac{2\mu}{z_s RT}\right) = 0, \\ (x_C - n - m)(x_A - p - n) - n^2 \exp\left(\dfrac{2\nu}{z_s RT}\right) = 0, \\ (x_A - p - n)(x_B - m - p) - p^2 \exp\left(\dfrac{2\lambda}{z_s RT}\right) = 0. \end{cases} \tag{2}$$

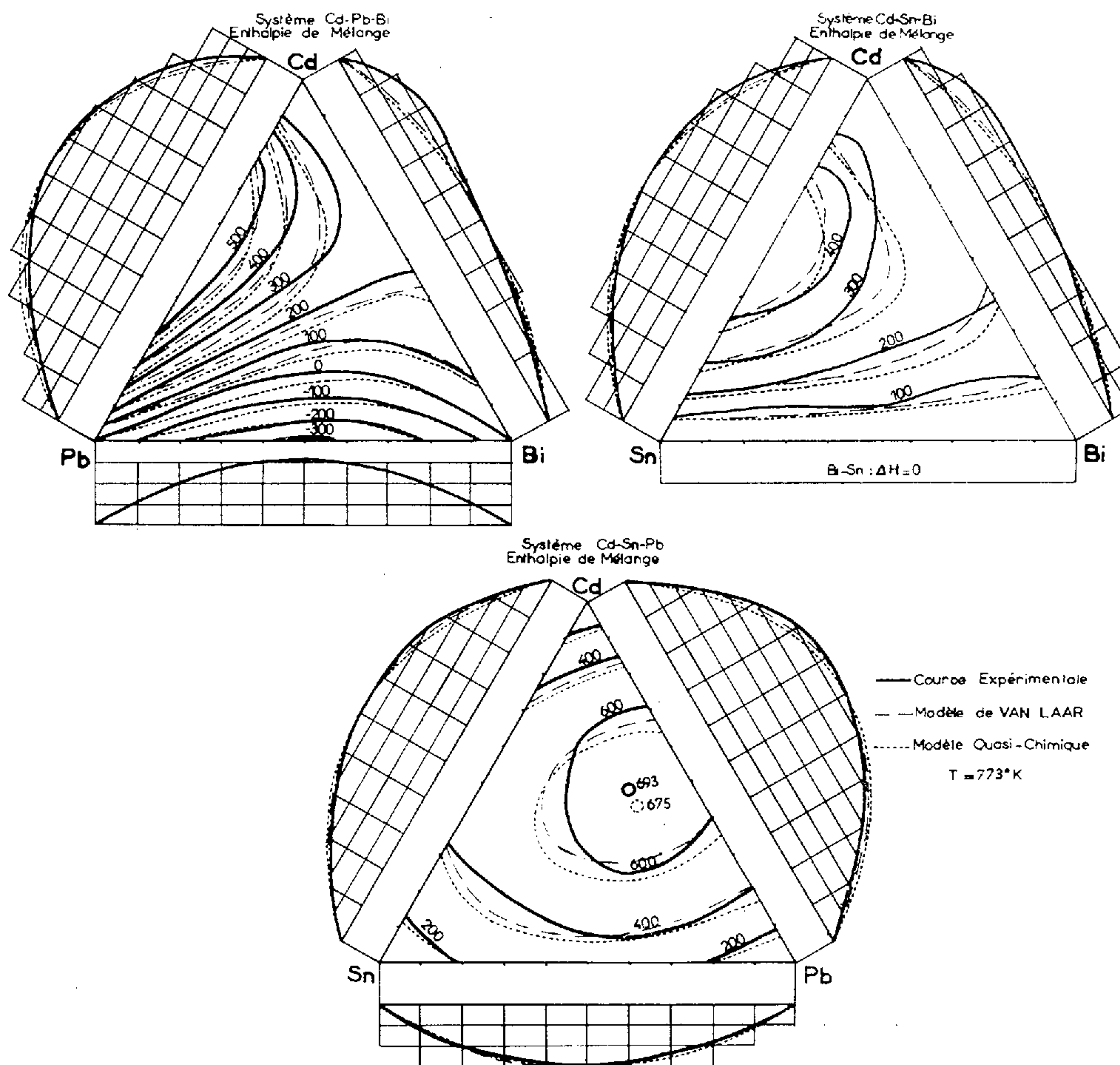
La résolution a été faite à la calculatrice arithmétique Bull ET par une méthode itérative du type Newton, à partir de la solution approchée : $m = x_B x_C$, $n = x_C x_A$, $p = x_A x_B$. Les nombres de paires $m$, $n$, $p$ déterminent la valeur de l'enthalpie de mélange :

$$\Delta H = \mu m + \nu n + \lambda p, \tag{3}$$

seule grandeur prise en considération en raison de l'inadaptation du modèle à la représentation des entropies de mélange (2). La littérature chimique actuelle ne permet l'expérimentation que sur les systèmes Cd-Sn-Bi ([4]), Cd-Pb-Sn et Cd-Pb-Bi ([5]). L'ajustement des paramètres $\lambda$, $\mu$, $\nu$ ou $\overline{\Delta H}_A^{\infty} V_B$, $\overline{\Delta H}_B^{\infty} V_C$, $\overline{\Delta H}_C^{\infty} V_A$, effectué à partir de la valeur expérimentale de $\Delta H$ dans les systèmes binaires pour la fraction molaire 0,5, conduit aux représentations de la figure.

Dans chaque cas les deux modèles rendent bien compte de l'ordre de grandeur de l'enthalpie et de l'allure de la surface représentative; l'accord

observé justifie la représentation de l'interaction ternaire, considérée comme la modification par des atomes de type C du comportement réciproque des atomes A et B, à partir de la connaissance des interactions dans les solutions B-C, C-A et A-B. On retrouve dans le système (2) la parenté formelle avec l'expression mathématique de l'équilibre chimique entre les différentes espèces de paires, assimilées à des molécules gazeuses, caracté-




ristique du modèle de Guggenheim [1]. Il exprime l'action compétitive de deux espèces d'atomes vis-à-vis d'une troisième, compte tenu des variations de leur concurrence avec la composition.

Les courbes de niveaux quasi chimiques s'écartent plus que celles de Van Laar des courbes expérimentales, résultat prévisible en raison des effets représentés par les deux modèles : effet d'ordre pour le modèle quasi chimique, effet de volume pour le modèle de Van Laar. La faiblesse des déviations à l'idéalité et la simplicité des diagrammes de phases montrent que le premier est peu important dans les exemples traités. Au contraire, la déviation positive à l'idéalité, jointe à la dissymétrie de ΔH des binaires

limites, dont l'équation de Van Laar rend compte, comme nous l'avons montré dans le cas des monotectiques ([6]) et pratiquement de tous les systèmes à déviation positive ([7]), suggère un effet de volume prépondérant.

Un perfectionnement logique de ces deux modèles consisterait en une représentation simultanée des deux effets, réalisée par exemple en alliant la variation du nombre de coordination de la solution d'après Shimoji-Van Laar ([3]), et le calcul quasi chimique des nombres de paires. La correction résultante, peu importante en raison des faibles déviations à l'idéalité des systèmes considérés, ne comblerait pas l'écart entre valeurs théoriques et expérimentales, à cause de la symétrie fondamentale du nombre de paires AB, due à ce que le remplacement de tous les atomes A par des atomes B, et vice versa, laisse inchangée chaque paire AB. Ce défaut, inhérent à tout schéma d'interaction par paires, ne peut être levé que par l'abandon de ce schéma et une description plus nuancée des effets, partant un alourdissement des modèles.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) E. A. GUGGENHEIM, *Mixtures*, Oxford Clarendon Press, 1952.

([2]) R. A. ORIANI, *Phys. Chem. Met. Solutions and Intermet. Compounds, Nat. Phys. Lab. Symposium* n° 9, 1958, 2 A.

([3]) M. SHIMOJI, *ibid.*, 2 G.

([4]) O. KUBASCHEWSKI et J. A. CATTERALL, *Thermochemical data of alloys*, Pergamon Press, 1956, d'après S. MELLGREN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5037.

([5]) J. F. ELLIOTT, J. CHIPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2682-2693.

([6]) E. BONNIER, P. DESRÉ et F. DURAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.

([7]) P. FONTANILLE, Communication privée.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Services Centraux de Recherches de la S.E.C.E.M.A.E.U.,* et *Laboratoire de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de l'hydratation sur la conductivité en courant continu des polyamides synthétiques.* Note (*) de MM. **Yu Liang-Tsé** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'influence du taux d'hydratation sur la conductivité en courant continu des polyamides synthétiques est décrite. Un nouveau type de régime transitoire est observé pour les conductivités élevées. Une interprétation est donnée de l'ensemble des résultats obtenus concernant la conductivité des polyamides.

L'influence du temps et de la tension sur la conductivité en courant continu des polyamides synthétiques a été décrite dans une précédente Note [1]. Nous exposons ici les résultats obtenus sur l'influence de l'absorption de l'eau pour les mêmes échantillons de polyamides.

La technique de mesure employée est identique à celle décrite précédemment. Le principe et la disposition des cellules devaient permettre de maintenir à taux constant l'humidité de l'éprouvette puisque celle-ci est enfermée dans une enceinte pratiquement étanche, constituée par les armatures de mercure; en fait, pour un taux d'hydratation donné, l'échantillon peut être chauffé dans la cellule jusqu'à une température déterminée, fonction décroissante du taux d'humidité, sans que la conductivité instantanée diminue d'une façon irréversible au cours du temps. Au-dessus de cette température, une décroissance régulière et irréversible suggère qu'il peut y avoir départ d'eau, aussi nous n'avons pas retenu les mesures correspondantes. L'hydratation des éprouvettes, constituées des polyamides-6, 6.6, 6.10, 11, se fait par immersion dans l'eau distillée pendant un temps plus ou moins long, fonction du taux désiré; celui-ci est déterminé à partir de l'accroissement de poids de l'éprouvette par rapport à l'état le plus déshydraté obtenu pris comme état de référence. Cette méthode conduirait à une estimation erronée pour des taux voisins de la déshydratation totale.

*Phénomène transitoire à haute conductivité.* — Lorsque la température est suffisamment élevée, mais inférieure à la température limite de stabilité du taux d'humidité, on observe une décroissance régulière du courant lorsque la tension est maintenue (*fig.* 1). Contrairement à ce qu'on observe à basse conductivité, la forme des courbes intensité-temps, en coordonnées semi-logarithmiques ne se conserve pas pour les différentes valeurs de la tension. L'amplitude de ce phénomène transitoire par rapport à l'intensité totale initiale diminue quand les tensions appliquées sont de plus en plus grandes. L'aire comprise entre la courbe et son asymptote — lorsque celle-ci peut être atteinte — reste alors du même ordre de grandeur. Lorsque la tension est supprimée, une force électromotrice résiduelle de signe opposé à la tension appliquée, peut être mesurée sous résistance élevée. Elle diminue au cours du temps. Sa valeur initiale ne dépasse jamais 1,6 à 1,8 V.

Le rétablissement après une mesure, du comportement à la charge de l'éprouvette, est lent et cela d'autant plus que la valeur et la durée d'application de la tension ont été plus élevées.

Il est remarquable que la mise sous tension à 45° d'une éprouvette de polyamide-6.6 peu hydraté, d'épaisseur 0,005 cm, pour des tensions appliquées de $5.10^4$ V/cm ne donne pas de courant transitoire appréciable, bien que la densité de courant stationnaire soit de $10^{-7}$ A/cm² environ. Au contraire à 148° la même éprouvette donne un courant transitoire important pour des tensions de 10 V/cm qui correspondent alors à des densités de courant de l'ordre de $10^{-8}$ A/cm², largement inférieures à la valeur précédente.

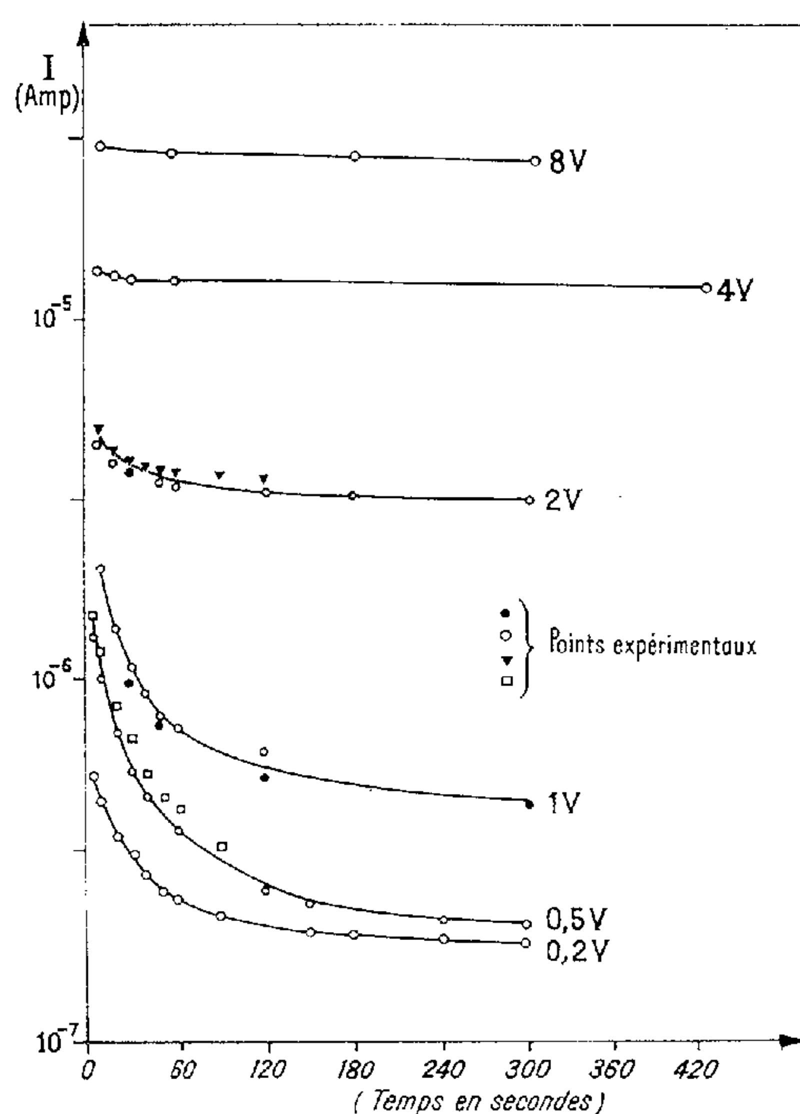



Fig. 1.

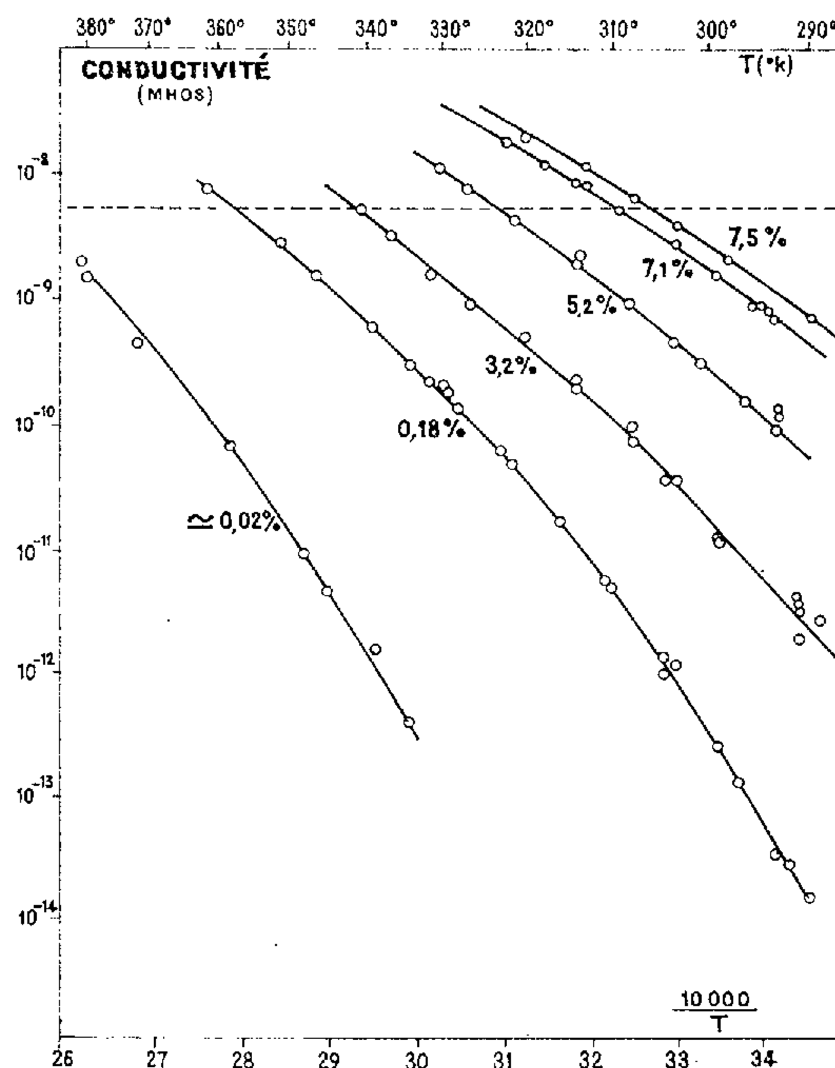



Fig. 2.

Fig. 1. — Phénomène transitoire présenté par un échantillon de polyamide à 107°C pour différentes valeurs de la tension.

Fig. 2. — Influence de l'absorption de l'eau sur la conductivité d'une éprouvette de polyamide-6.6 en fonction de la température. Les points expérimentaux situés au-dessus de la ligne en tirets correspondent à des états pour lesquels un régime transitoire est apparent et représentent la valeur de la conductivité initiale.

*Influence de l'hydratation.* — Lorsque le phénomène transitoire a lieu, il est nécessaire de choisir la valeur de la conductivité à utiliser pour effectuer les comparaisons aux différents taux d'hydratation. Nous avons utilisé arbitrairement la conductivité correspondant à l'intensité initiale (*fig.* 2). Dans l'intervalle des taux d'hydratation — exprimés en poids d'eau absorbée pour 100 g de produit sec — compris entre 1,8 % et la

saturation, la variation de la conductivité en fonction de la quantité d'eau absorbée est donnée approximativement par une relation du type

$$\sigma = AM^n,$$

où M est la masse d'eau absorbée pour 100 g de produit sec, A et $n$ des constantes pour une température donnée; $n$ diminue quand la température augmente; pour le polyamide-6.6 par exemple : $n = 6,5$ et 3,5 respectivement à 293 et 333° K.

Nous retrouvons ainsi des relations analogues à celles publiées pour la cellulose (2) et diverses protéines naturelles (2), (3), (4).

*Interprétation des résultats.* — L'ensemble des caractères du phénomène transitoire observé à haute conductivité, et plus particulièrement l'existence d'une force électromotrice résiduelle dont la valeur maximale ne dépasse jamais 2 V quelle que soit la tension appliquée à la charge, nous incite à penser qu'une partie importante au moins de la conductivité est d'origine ionique.

On pourrait penser que la disparition du phénomène transitoire décrit dans cette Note, aux plus basses températures, est due à la plus faible valeur des courants transférés. Les espèces oxydables ou réductibles disponibles au voisinage de l'électrode ne seraient plus alors consommées en totalité. Cependant, la comparaison des comportements d'une même éprouvette à deux températures très différentes, pour des courants du même ordre de grandeur, montre que la conductivité à basse température ne peut être du même type ionique qu'à température plus élevée.

L'ensemble des résultats décrits dans cette Note et la précédente peut être interprété par l'existence de deux conductivités de types différents. L'une électronique d'énergie d'activation apparente $E_e$, l'autre ionique, d'énergie d'activation $E_i$ supérieure à $E_e$; ces deux valeurs peuvent dépendre de la température, lorsque celle-ci varie dans un large intervalle. A basse température, seule la conductivité électronique serait notable, tandis qu'à température plus élevée, la conductivité ionique deviendrait prépondérante. Dans ce dernier cas, aucune mesure de la conductivité électronique (en particulier celle consistant à atteindre le régime stationnaire en chargeant l'éprouvette pendant un temps suffisamment long) n'aurait de sens puisque la structure du polyamide serait modifiée par les transformations électrochimiques au voisinage des électrodes.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) BUVET et YU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2520.
(2) E. MURPHY et A. C. WALKER, *J. Phys. Chem.*, 32, 1928, p. 1761.
(3) MARSH et EARP, *Trans. Farad. Soc.*, 29, 1933, p. 173-193.
(4) BAXTER, *Trans. Farad. Soc.*, 39, 1943, p. 207.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
*École Supérieure de Physique et de Chimie,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

RADIOCHIMIE. — *Sur la structure du polymère radiochimique du cyclohexène.* Note (*) de MM. **Georges Aude** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

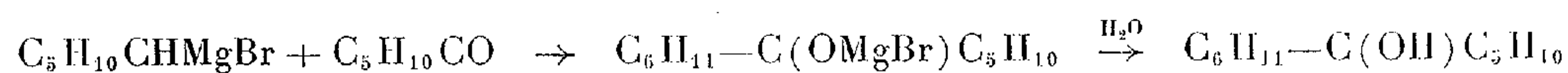
Sous l'effet des électrons, le cyclohexène se polymérise. Le dimère a été isolé et la structure exacte en a été déterminée à l'aide de la synthèse de plusieurs isomères.

Nous avons irradié à l'accélérateur $V_2$ du C. E. N. G. du cyclohexène à des doses variant de 0,1 à 2 Wh/g.

La plus grande partie du polymère était constituée par le dimère. Cette fraction a été redistillée à l'aide d'une colonne Minical de Podbielniak fonctionnant sous 50 mm de mercure dans des conditions équivalent à 35 plateaux théoriques. Les caractéristiques de ce dimère sont : $É_{50}$ 138°,8; $n_D^{20}$ 1,4972. Une microhydrogénation avec du palladium sur carbonate de calcium à 5 % nous a indiqué qu'il y avait une double liaison par molécule. Le spectre infrarouge présente les principales bandes d'absorption aux longueurs d'onde indiquées par la figure.

On se propose de localiser la double liaison dans ce dimère, en vue notamment d'établir le mécanisme de la radiolyse. Nous avons donc fait les synthèses du cyclohexylidènecyclohexane, du 1 et du 3-cyclohexylcyclohexènes.

*Cyclohexylidènecyclohexane* $C_6H_{10}=C_6H_{10}$. — *a.* On fait le 1-cyclohexylcyclohexanol par une réaction de Grignard entre le bromure de cyclohexylmagnésium et la cyclohexanone :

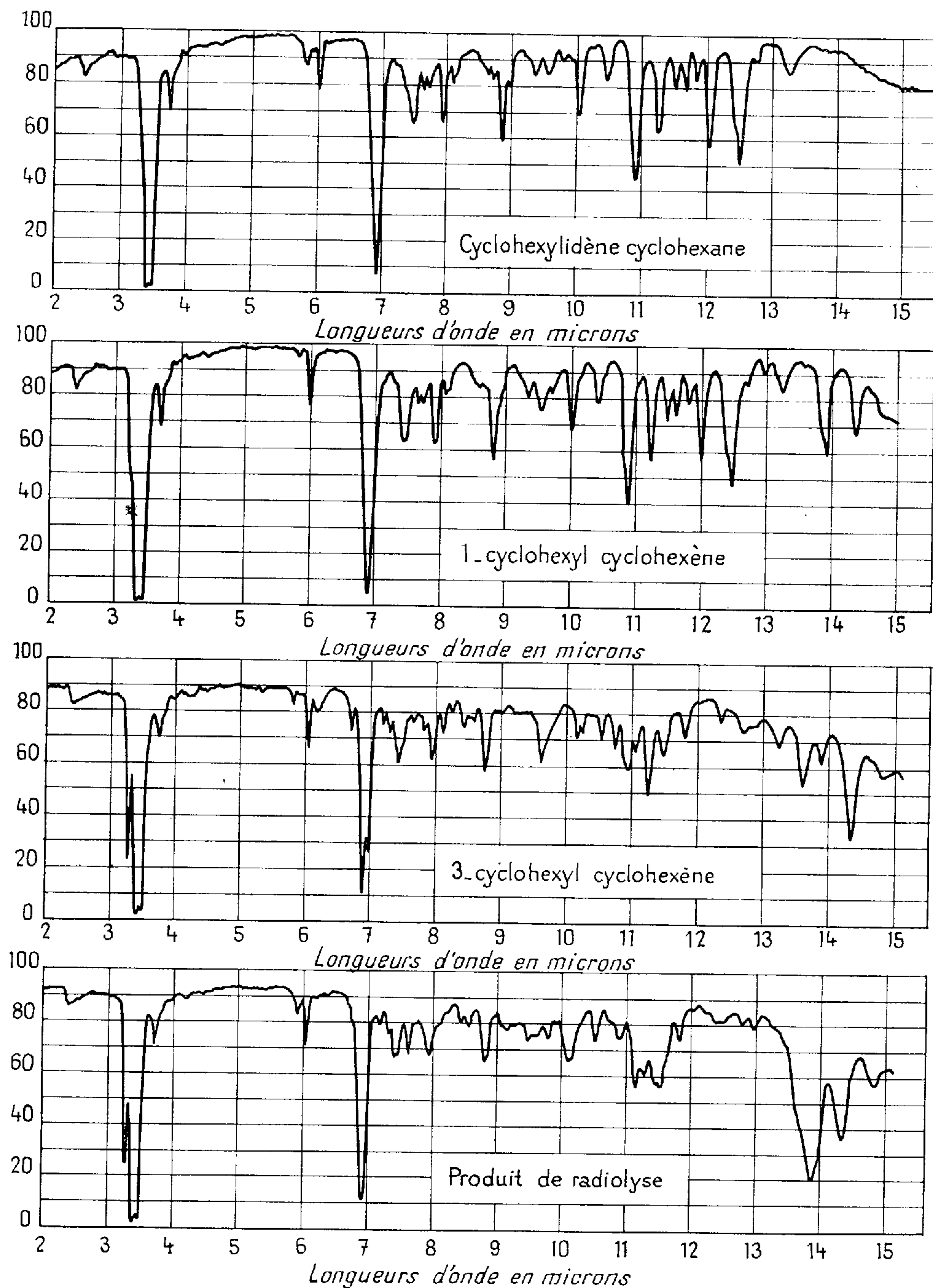


$$C_5H_{10}CHMgBr + C_5H_{10}CO \rightarrow C_6H_{11}-C(OMgBr)C_5H_{10} \xrightarrow{H_2O} C_6H_{11}-C(OH)C_5H_{10}$$

Le bromure de cyclohexyle s'obtient en distillant un mélange de cyclohexanol et d'acide bromhydrique à 40 %. Le bromure est lavé avec de l'acide chlorhydrique, puis avec du bicarbonate de sodium. On fait alors dans l'éther le bromure de cyclohexylmagnésium et l'on y verse goutte à goutte une solution éthérée de cyclohexanone. On décompose la couche organique par de l'eau acidulée. On sèche l'alcool obtenu et on le distille. Puis, par distillation avec de l'acide orthophosphorique, l'alcool se déshydrate et donne le cyclohexylidène-cyclohexane dont les constantes physiques sont : $É_{20}$ 116°; $n_D^{20}$ 1,4937.

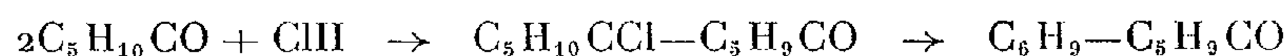
*b.* Nous avons, d'autre part, fait une synthèse selon la méthode de Truffault ([1]), c'est-à-dire une condensation du cyclohexène sur lui-même en présence d'anhydride phosphorique. Nous pensions obtenir par cette méthode un des cyclohexylcyclohexènes, mais il s'est avéré que ce produit de synthèse était lui aussi du cyclohexylidènecyclohexane. Ceci est établi d'après les constantes physiques de ce corps ($É_{20}$ 115°; $n_D^{20}$ 1,4935) qui sont les mêmes que celles du corps obtenu en *a* et par l'examen des deux

spectres infrarouges qui sont identiques. Ces deux corps présentent, d'une part les bandes caractéristiques du dicyclohexyle signalées par Garach (²)




et, d'autre part, les bandes des corps à double liaison, mais ne présentent pas les bandes qui rappellent la structure cyclohexénique ce qui exclut donc pour eux la possibilité d'être un des cyclohexylcyclohexènes.

1-*cyclohexylcyclohexène* $C_6H_{11}—C_6H_9$. — Le point de départ de cette synthèse est celui signalé par Huckel ([3]) :



$$2C_5H_{10}CO + ClH \rightarrow C_5H_{10}CCl—C_5H_9CO \rightarrow C_6H_9—C_5H_9CO$$

On part de la cyclohexanone à 0° dans laquelle on fait barboter du gaz chlorhydrique sec. Le composé $C_{12}H_{19}ClO$ apparaît mais se redissout par une addition ultérieure de gaz. Après une absorption totale on réchauffe alors le produit qui se décompose en libérant l'acide chlorhydrique et de la 2-cyclohexénylcyclohexanone. Ce dernier corps en solution dans du méthanol contenant 1 % d'acide chlorhydrique est hydrogéné à température ordinaire sous une pression de 100 kg et avec du palladium sur charbon comme catalyseur. On obtient ainsi la 2-cyclohexylcyclohexanone. C'est avec de l'hydrure de lithium-aluminium qu'on réduit la fonction cétone. On fait tomber goutte à goutte la cétone dans l'hydrure en suspension dans l'éther. La réaction est violente. On décompose la bouillie obtenue par de l'eau acidulée. On obtient le 2-cyclohexylcyclohexanol. Cet alcool est ensuite déshydraté par ébullition avec de l'acide orthophosphorique. Le 1-cyclohexylcyclohexène distille à 122-123° sous 22 mm : $n_D^{20}$ 1,4932.

3-*cyclohexylcyclohexène* $C_6H_{11}—C_6H_9$. — On part du *p*-phénylphénol qu'on hydrogène en 3-cyclohexylcyclohexanol. Le *p*-phénylphénol est en solution dans l'alcool éthylique, la pression d'hydrogène est de 190-200 kg et la température de 150°. L'hydrogénation est catalysée par du nickel de Raney. On déshydrate l'alcool obtenu par l'acide borique. Le 3-cyclohexylcyclohexène est ensuite séché sur sulfate de sodium puis distillé. $É_{20}$ 117-118°. On redistille cet hydrocarbure sous 50 mm dans une colonne Minical de Podbielniak. $É_{50}$ 139°,2; $n_D^{20}$ 1,4965.

Ces différentes synthèses nous montrent que le produit de radiolyse est certainement le 3-cyclohexylcyclohexène : en effet, ces deux corps ont pratiquement le même indice de réfraction et le même point d'ébullition; de plus, les spectres infrarouges sont semblables alors que ceux du cyclohexylidènecyclohexane et du 1-cyclohexylcyclohexène s'éloignent assez nettement du spectre du produit de radiolyse, notamment par exemple par la bande à 3 060 cm$^{-1}$ (3,27 μ) présente dans le spectre du 3-cyclohexylcyclohexène et qu'on ne retrouve pas dans les deux autres hydrocarbures.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) TRUFFAULT, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 406.

([2]) GARACH, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1414.

([3]) W. HUCKEL, *Annalen*, 477, 1930, p. 106.

(*Département de Radiochimie, Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Méthode de détermination de la dimension critique d'un cristal parent de nitrate de potassium dans une solution sursaturée.* Note (*) de MM. **Joseph Heubel** et **Pierre Devrainne**, présentée par M. Louis Hackspill.

La production dans un temps aussi court que possible de N centres de cristallisation et l'exploitation des courbes log (S) = *f* (log *m*) permettent de calculer les dimensions critiques, à partir desquelles un cristal formé, en solution sursaturée, de nouveaux centres de cristallisation et de déterminer les facteurs qui influencent le phénomène.

Dans une étude récente [1], nous avons mis en évidence l'existence d'une dimension critique, à partir de laquelle un cristal de $KNO_3$, tout en continuant à grossir, produit dans la solution sursaturée, de nouveaux centres de cristallisation. Ceci se traduit sur la courbe $\log S = f(\log m)$, où S est la surface du lot cristallin et *m* sa masse par une variation discontinue de la pente.

La méthode utilisée alors, si elle permettait de détecter le phénomène ne se prêtait pas à une étude quantitative, puisque au grossissement du lot engendré se superposait la formation continue de nouveaux centres ce qui se traduisait par une pente de courbe supérieure à 0,66.

Pour une étude quantitative il était nécessaire de pouvoir séparer l'étape du grossissement pur de celle comportant la formation de nouveaux centres de cristallisation. En d'autres termes il s'agissait de produire en un temps aussi court que possible, un nombre N de centres de cristallisation et de les laisser évoluer. Il est clair que, si le lot est homogène — formation simultanée — et si le facteur géométrique reste constant, la courbe $\log S = f(\log m)$ est une droite de pente 0,666. Son équation en fonction du nombre de cristaux et de la masse est de la forme $\log S = 1/3 \log N + \log f + 2/3 \log m$, où $f$ est le facteur géométrique déterminé à partir des dimensions relatives des cristaux. En extrapolant la valeur de log S pour $\log m = 0$, on peut connaissant $f$, calculer N.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour arriver au résultat :

1° Immersion temporaire d'un cristal collé sur une tige de verre. (30 s à 1 mn 30 s pour un temps d'enregistrement total de 40 à 100 mn).

2° Immersion temporaire d'un lot homogène de cristaux triés, contenus dans un panier en toile de cuivre gainé de matière plastique.

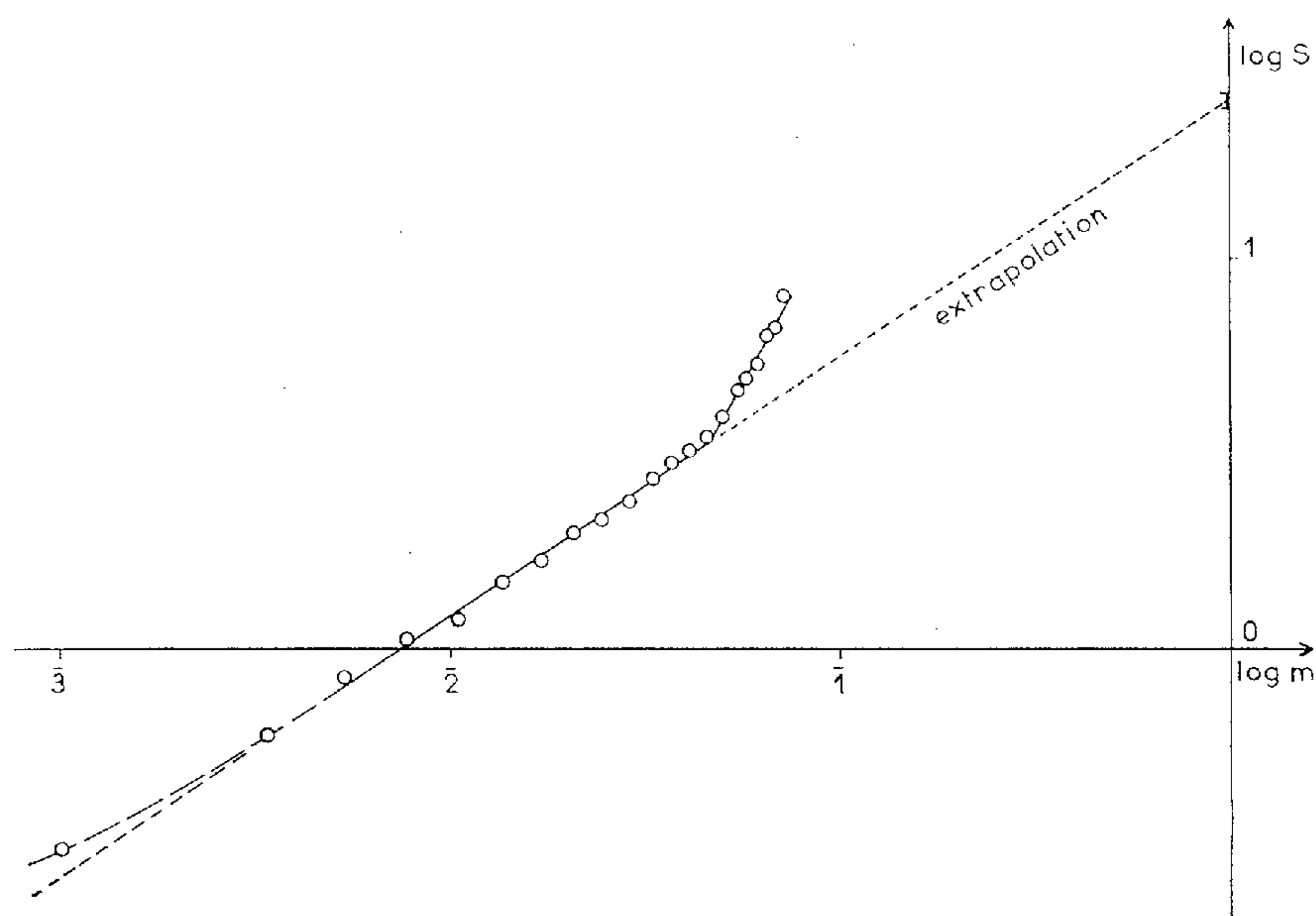
3° Introduction d'un petit cristal d'un sel homocationique, dont la dissolution (1 mn) fournit localement des couches fortement sursaturées sans que l'impureté introduite soit supérieure à quelques parties par million (KI, $K_2SO_4$).

L'agitation est maintenue constante (hélice à quatre pales $900 \pm 10$ t/mn).

La méthode de mesure a été exposée précédemment [1]. Elle est basée sur l'enregistrement en fonction du temps de l'effet thermique de cristal-

lisation. La sensibilité de la mesure est de 1 mm de déviation pour 0°,001. A partir de ces courbes un calcul simple, mais long, dont le principe a aussi été exposé précédemment, permet à chaque instant de déterminer *m* et S pour l'ensemble des cristaux.

Tous les essais nécessitent une manipulation très méticuleuse; tri au microscope, préparation des échantillons, équilibres thermiques, protection de la thermistance contre la lumière et les charges électrostatiques, etc.




Les résultats obtenus à partir des trois méthodes sont concordants. Toutes les courbes sont constituées au moins de deux tronçons de droite et le premier a une pente 0,66 ± 0,01. Le calcul de N par extrapolation est confronté avec le résultat du tamisage en fin d'essai. L'ordre de grandeur est toujours respecté et l'écart entre les deux nombres est faible dans tous les cas où les lots ont des dimensions telles que les tamis dont nous disposons peuvent les séparer (la numération se fait sur un agrandissement photographique). Voici à titre d'exemple quelques nombres obtenus :

| N extrapolé. | N (numération). |
|---|---|
| 100- 110 | 120 |
| 55- 63 | 80 |
| 90- 100 | 91 |
| 870- 900 | 930 |
| 3700-4300 | 3700 |

L'écart est parfois important lorsque N est petit, de l'ordre de 50 à 60 %. Cela tient probablement à la méthode de calcul (imprécision sur le tracé de tangentes). Aussi, si dans le cas général nous préférons pour des raisons d'homogénéité dans les calculs et de séparation souvent défectueuse

par les tamis utiliser les valeurs de N extrapolé, nous tenons compte pour N petit des deux résultats. En raison de ces difficultés nous admettons qu'une erreur assez importante peut entacher les valeurs absolues des résultats. Par contre nous estimons avoir atteint une bonne précision en ce qui concerne les valeurs relatives. Les coordonnées de la cassure permettent, connaissant N de calculer la surface d'un cristal unique, qui est la surface critique. Celle-ci n'étant pas immédiatement parlante, quant à la taille, nous avons pris l'habitude de l'exprimer implicitement en donnant la largeur d'un cristal unique. Les cristaux ont très généralement la forme d'un prisme à six côtés, terminé par deux pyramides à six faces (orthorhombique pseudohexagonal) avec $L \neq 1,7$ à $1,8 \times l$. La figure donne un exemple de courbe $\log S = f(\log m)$.

Les valeurs observées pour $l$ varient entre 0,2 et 0,6 mm suivant les conditions de travail qui seront précisées ultérieurement. Il convient de signaler encore, que dans beaucoup d'expériences le premier tronçon de courbe a au départ une pente nettement inférieure à 0,66 (entre 0,2 et 0,5) et la courbe se redresse pour atteindre la pente 0,66 pour des masses cristallisées de l'ordre du milligramme (*fig.*). Comme la précision de la méthode est faible dans le domaine des masses inférieures au milligramme on ne peut en tirer une conclusion certaine. Mais la répétition du phénomène sur un grand nombre de courbes suggère la formation initiale d'aiguilles (whiskers) et un grossissement ultérieur de ces aiguilles jusqu'à l'obtention de la forme définitive, ce qui serait en accord avec les théories actuelles. Des essais variés d'enregistrement cinématographique ne nous ont pas permis de confirmer cette hypothèse, la nécessité d'agiter interdisant l'emploi du microscope.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J. Heubel et P. Devrainne, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1158.

*(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Lille.)*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse par activation d'oxygène, de carbone et d'azote au moyen de la réaction* $(\gamma, n)$. Note (*) de MM. **Philippe Albert**, **Charles Engelmann**, **Serge May** et **Jean Petit**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les possibilités de dosage du carbone, de l'oxygène et de l'azote par réaction $(\gamma, n)$ ont été évaluées théoriquement afin de rechercher les meilleures conditions expérimentales. Une série d'essais préliminaires a permis de doser l'oxygène et le carbone dans le béryllium, sans séparation, avec une sensibilité de $10.10^{-6}$. Des séparations chimiques convenablement choisies permettent de doser l'azote et le carbone dans l'aluminium, le béryllium, le fer et le zirconium avec une sensibilité de $0,3.10^{-6}$.

Basile et ses coll. [1] ont les premiers étudié la possibilité de doser l'oxygène par réaction ${}^{16}_{8}O\,(\gamma, n)\,{}^{15}_{8}O$; la faible puissance du bétatron et l'absorption des $\beta$, lors du comptage, ont limité la sensibilité. Plus tard, Beard et ses coll. [2], grâce à l'accélérateur linéaire de Stanford, ont utilisé cette méthode pour le dosage de l'oxygène et du carbone dans le béryllium, et calculé une limite de sensibilité de $1.10^{-6}$, mais ceci pour des échantillons de grandes dimensions.

L'existence à Saclay d'un accélérateur linéaire de moyenne puissance nous a incités à étudier le dosage de traces de carbone, d'oxygène et d'azote par les réactions :

${}^{16}_{8}O\,(\gamma, n)\,{}^{15}_{8}O$ ($\beta^+$ d'énergie 1,7 meV, de période 2,05 mn). Seuil d'activation : 15,6 MeV.

${}^{12}_{6}C\,(\gamma, n)\,{}^{11}_{6}C$ ($\beta^+$ d'énergie 0,98 MeV, de période 20,5 mn). Seuil d'activation 18,7 MeV.

${}^{14}_{7}N\,(\gamma, n)\,{}^{13}_{7}N$ ($\beta^+$ d'énergie 1,12 MeV, de période 10,0 mn). Seuil d'activation 10,5 MeV.

Dans un cône de demi-angle au sommet $\theta$, le flux de photons d'énergie E (MeV) obtenus par freinage des électrons d'énergie T (MeV) dans une cible de platine d'épaisseur $m$ (g/cm²) peut s'exprimer approximativement par la formule

$$\frac{dN_E}{dE} = 6.10^{12}\,I \times 0,24\,m\left(\frac{1}{E} - \frac{1}{2T}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\theta^2 T^2}{37\,m}\right)\right] \quad (^3),$$

I étant l'intensité du faisceau d'électrons (en microampères) qui vaut, pour cet accélérateur, 505-15 T.

L'examen de la distribution spatiale du flux de photons nous révèle que le faisceau est à peu près homogène pour $\theta \leq 0,1$ rad, qu'il se trouve entièrement compris dans un cône de demi-angle 0,7 rad et que le faisceau homogène ne représente qu'environ 1/16e du faisceau total.

L'activité spécifique à saturation d'un élément $i$ a pour valeur

$$A_i = \int_0^T \sigma_i(E)\left(\frac{dN_E}{dE}\right)dE.$$

La fonction $\sigma$ (E) pour O, C, N, donnée par Strauch [4] a été utilisée pour effectuer l'intégration graphique. La valeur $A_i$ est, dans tous les cas, maximale pour des électrons d'énergie comprise entre 28 et 30 MeV. Pour 30 MeV, le calcul donne les valeurs suivantes de l'activité $A_i$ à la fin de l'irradiation :

| | O. | C. | N. |
|---|---|---|---|
| $A_i$ en des./min/$\mu$g de $i$........... | $0,32.10^6$ | $0,25.10^6$ | $0,08.10^6$ |

Le dispositif expérimental utilisé comprend un tube pneumatique permettant d'irradier un échantillon de 15 mm de diamètre à une distance de la cible de platine d'environ 75 mm ($\theta = 0,1$); l'activité de l'échantillon est mesurée par comptage, au moyen d'un sélecteur multicanaux, des $\gamma$ de 510 keV d'annihilation des $\beta^+$. Les échantillons ont été décapés après irradiation, ce qui permet d'éliminer complètement les effets superficiels.

Nous avons pu ainsi confirmer expérimentalement le sens de variation des paramètres étudiés plus haut. Nous avons pu, en outre, vérifier l'existence des seuils de réaction ($\gamma$, $n$) mentionnés par Strauch. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs relatives de l'activité spécifique obtenues pour montrer les possibilités de séparation qui sont offertes :

| Énergie des électrons. MeV. | O. | C. | N. |
|---|---|---|---|
| 15........................ | 0 | 0 | 4 |
| 16........................ | 0,2 | 0 | - |
| 18........................ | 100 | 0 | - |
| 19........................ | 200 | 0,2 | 20 |
| 20........................ | 300 | 100 | - |

Des dosages de carbone, oxygène et azote ont été réalisés avec un réglage de l'accélérateur correspondant à T = 30 MeV, I = 50 $\mu$A.

1° *Dosage de l'oxygène.* — En raison de la courte période de $^{15}_{8}O$, seul un comptage sans séparation a pu être envisagé; ce mode de dosage a été utilisé pour le béryllium, qui s'active faiblement par réaction ($\gamma$, $n$); nous avons obtenu une activité spécifique d'oxygène, dans les conditions expérimentales décrites, de 200 à 300 coups/mn/$\mu$g, *pour une irradiation de* 30 s; la sensibilité pratique se trouve limitée à environ $10.10^{-6}$ par les autres impuretés du matériau utilisé.

2° *Dosage du carbone.* — Il a également été effectué par comptage sans séparation pour le béryllium; l'activité spécifique de carbone obtenue a été de 300 à 500 coups/mn/$\mu$g, *pour* 10 mn *d'irradiation*, et la sensibilité, pour les raisons citées précédemment, est encore limitée à environ $10.10^{-6}$. Le carbone a été dosé, après séparation par combustion, à des teneurs atteignant $0,3.10^{-6}$ dans l'aluminium. Des essais préliminaires montrent la possibilité du dosage dans le fer et le zirconium.

3° *Dosage de l'azote.* — Le dosage sans séparation est extrêmement difficile puisque, dans l'analyse des courbes de décroissance, la période

de l'azote est comprise entre celle du carbone et de l'oxygène. Une irradiation avec des $\gamma$ de 15 MeV permet de pallier cette difficulté, mais la sensibilité est réduite à environ $100.10^{-6}$. La séparation, par la méthode de Kjeldahl, a permis de doser des teneurs aussi basses que $0,2.10^{-6}$ dans l'aluminium le beryllium et le zirconium.

*En conclusion*, il apparaît qu'en améliorant le dispositif expérimental, l'activation par la réaction ($\gamma$, $n$) suivie d'une séparation chimique, doit permettre de doser, dans de nombreux métaux, carbone et azote avec une bonne précision, à des teneurs de 0,1 et peut-être de $0,01.10^{-6}$. Cette méthode doit pouvoir s'appliquer au dosage de l'oxygène. Par comptage direct, sans séparation chimique, l'activation par réaction ($\gamma$, $n$) permet un dosage très rapide de l'oxygène et du carbone dans le béryllium avec une sensibilité qui dépend de la pureté du matériau et peut être meilleure que $10.10^{-6}$.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) R. Basile, J. Hure, P. Lévèque et C. Schuhl, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 422.

(2) D. B. Beard, R. G. Johnson et W. C. Bradshaw, *Nucleonics*, 17, nº 17, 1959, p. 90-98.

(3) Formule communiquée par M. Tzara, C. E. N.-Sous-Section des Réactions nucléaires à moyenne énergie.

(4) K. Strauch, *Annual Reviews of Nuclear Science*, 2, 1953, p. 105-128.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S. et Centre d'Études Nucléaires de Saclay.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates de béryllium.* Note (*) de M. **André Boullé** et Mlle **Armelle de Sallier-Dupin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude de la pyrolyse du phosphate ammoniacobéryllique. Le dégagement de l'ammoniac s'effectue en deux étapes, ce qui exclut la formation intermédiaire de $BeHPO_4$; existence d'une phase amorphe précédant le passage au diphosphate $Be_2P_2O_7$.

Dans des Notes précédentes [1] nous avons décrit une méthode nouvelle de préparation des phosphates monoacides : $CaHPO_4$, $MgHPO_4$, etc.; appliquée au béryllium, elle donne des produits amorphes de formule $BeHPO_4$ 1,3 $H_2O$ dont la déshydratation s'effectue progressivement, sans cristallisation visible avant la formation de $Be_2P_2O_7$ à 650°. Récemment Goria et Airoldi [2], [3] ont étudié à l'aide de l'analyse thermogravimétrique la décomposition du phosphate ammoniacobéryllique $BeNH_4PO_4$ $H_2O$; ils concluent à la formation à 400° — après dégagement total de $NH_3$ — de $BeHPO_4$ dont la structure serait pseudo-cubique et se déduirait de la structure quadratique de $BeNH_4PO_4$ $H_2O$.

L'objet des travaux plus anciens, dont ceux de Rössler [4] et de Cupr [5] était surtout la mise au point d'un dosage du béryllium à l'état de $Be_2P_2O_7$ résultant de la calcination de $BeNH_4PO_4$ $H_2O$ précipité dans des conditions déterminées : addition de $(NH_4)_2HPO_4$ et $NH_4OH$ à une solution de $BeSO_4$; le précipité gélatineux obtenu à froid cristallise par maintien au bain-marie. Ainsi que Goria, nous avons utilisé ce mode opératoire et constaté que les produits recueillis ont des teneurs en $NH_3$ et $H_2O$ inférieures à celles qui correspondent à la formule stœchiométrique. De nombreux essais effectués sur une solution de $BeCl_2$ (attaque du métal, pur à 99,7 %) nous ont donné, d'une manière très reproductible, des phosphates dont l'analyse indique en moyenne : 11,4 % $NH_3$ soit 0,9 $NH_4$ par groupement $PO_4$ et une perte au feu $P = P_{H_2O} + P_{NH_3} = 26,1$ %.

Le terme $P_{H_2O} = 26,1 - 11,4 = 14,7$ correspond à deux pertes successives :

1° $P_1$ déshydratation qui débute à une température inférieure à 100°.

2° $P_2$ décomposition qui aboutit à 650° à $Be_2P_2O_7$.

Il n'est pas possible de connaître avec précision $P_1$ et $P_2$; en effet :

1° au cours de chauffages isothermes en courant d'ammoniac le phosphate anhydre $BeNH_4PO_4$ ne peut être obtenu sans qu'intervienne dès 140° une légère décomposition;

2° pour que $P_2$ soit connue exactement, il faudrait que le phosphate initial ait une formule stœchiométrique, ce qui n'est pas le cas.

Nous estimons l'hydratation de nos produits à 0,55-0,6 $H_2O$ par groupement $PO_4$, alors que Goria indique 0,9 $H_2O$. L'écart peut résulter de

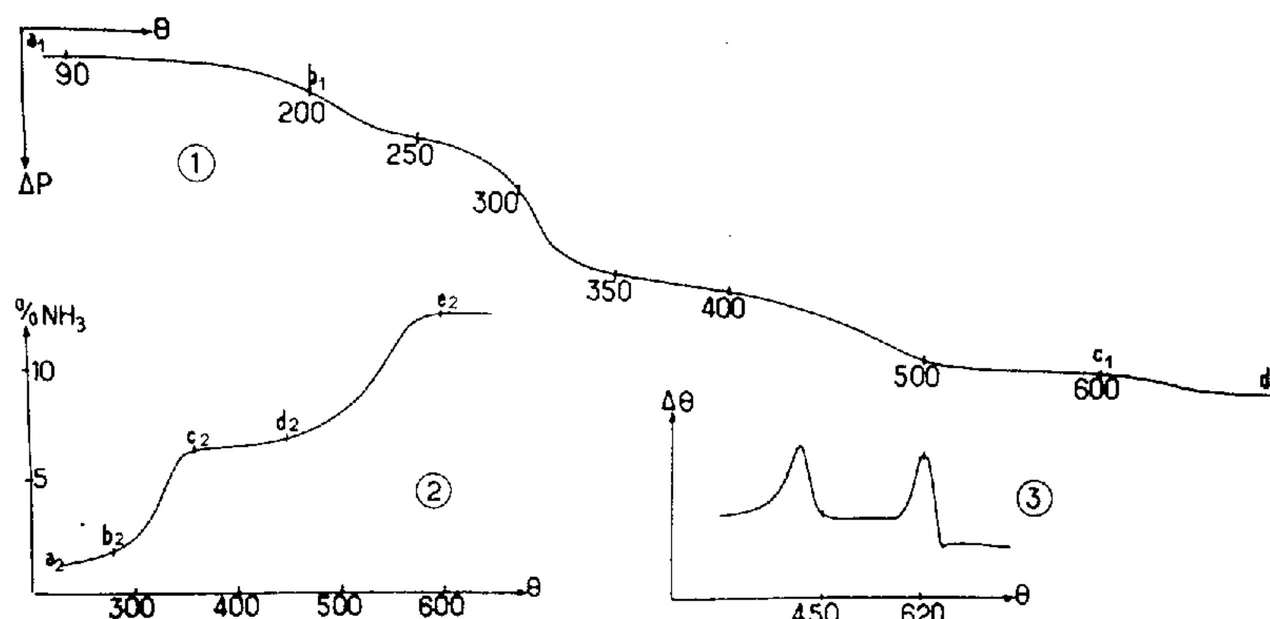
légères différences dans le traitement du précipité gélatineux initial pour en assurer la cristallisation aussi complète que possible.

Nos phosphates ont un diagramme X (rayonnement monochromatique $K_\alpha Cu$, montage Seeman-Bohlin) identique à celui donné par Goria; nous avons étudié leur pyrolyse :

*a.* à la thermobalance avec diverses lois de chauffe;

*b.* sous vide et chauffage isotherme à différentes températures;

*c.* dans un courant d'azote et chauffage linéaire, avec dosage de $NH_3$ dégagé.




Courbes : 1, analyse thermogravimétrique; 2, dégagement d'ammoniac; 3, analyse thermique différentielle.

Les principaux résultats sont les suivants :

1° jusqu'à 200° la perte de poids correspond presque uniquement à de l'eau (courbe 1, $a_1 b_1$);

2° de 200° à 600° l'eau ($H_2O = 18$) et l'ammoniac ($NH_3 = 17$) se dégagent ensemble (courbe 1, $b_1 c_1$) mais le départ de $NH_3$ très rapide de 280 à 360° (courbe 2, $b_2 c_2$) est ensuite très faible jusqu'à 450° ($c_2 d_2$) puis il reprend lentement ($d_2 e_2$), la fin du dégagement est parfois difficile à saisir;

3° au-delà de 600° la déshydratation se termine (courbe 1, $c_1 d_1$), le produit final est $Be_2P_2O_7$.

A 360°, 5,1-5,3 % (sur 11,4 %) de $NH_3$ sont éliminés; une transformation est mise en évidence par les courbes d'analyse thermique différentielle (courbe 3) et les diagrammes X; lorsqu'elle est réalisée on n'observe plus le diagramme du phosphate initial mais celui d'un corps mal cristallisé, ne comportant que quelques raies larges, auxquelles correspondent les distances réticulaires suivantes : 6,48 Å F; 4,6 F; 3,7 F (large et floue); 3,2 m; 2,9 FF; 2,8 f; 2,3 f; 2,2 f (floue); 2,1 m; 2,0 f.

Il en est ainsi pour tous les produits trempés entre 360 et 450° et contenant encore de 5 à 6 % de $NH_3$; la perte totale à 450° est de 17,6 %. Pour les produits trempés entre 450 et 580°, les raies des diagrammes X s'affaiblissent et disparaissent. On retrouve de 580 à 600° la phase amorphe observée précédemment ([1]); sa cristallisation, confirmée par l'analyse

thermique différentielle (courbe 3) donne la variété (I) de $Be_2P_2O_7$ déjà signalée (1).

*En conclusion*, l'interprétation des seules courbes de thermobalance est insuffisante pour expliquer l'évolution thermique du phosphate ammoniacobéryllique tel que nous l'avons préparé; les courbes de dégagement d'ammoniac révèlent la complexité du processus de décomposition qui ne comporte pas d'étapes intermédiaires nettes, en particulier pour $BeHPO_4$. Nous poursuivons l'étude des produits trempés entre 360 et 450° caractérisés par leur diagramme X et l'étude de la phase amorphe, et nous espérons préciser ce processus.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) A. Boullé et A. de Sallier Dupin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1669; 253, 1961, p. 2984.

(2) C. Goria et Airoldi, *Annali Chimi*, 42, 1952, p. 160-167.

(3) C. Goria, *Atti accad. Sci. Torino, Classe Sc. fis. mat. e nat.*, 92, 1957-1958, p. 96-104.

(4) Rössler, *Z. anal. Chem.*, 17, 1878, p. 148.

(5) Cupr, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 79, 1929, p. 173.

*(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réaction de l'uranium et du carbone pulvérulents : Influence de l'orientation préférentielle du graphite.* Note (*) de M. **Pierre Grégoire**, présentée par M. Georges Chaudron.

La compression d'un mélange de poudres d'uranium et de graphite en proportions stœchiométriques du carbure UC oriente fortement le graphite. En conséquence, lors de la réaction ultérieure, la formation du carbure UC s'accompagne d'une variation très anisotrope des dimensions aboutissant à une expansion du volume. Par contre, la réaction de l'uranium et du carbone amorphe donne lieu à une contraction isotrope.

Dans le but de préparer le monocarbure d'uranium UC, divers procédés ont été utilisés [1]. Nous avons étudié plus particulièrement la réaction appliquée à un mélange de poudres d'uranium et de graphite, en proportions stœchiométriques du carbure UC, afin de préciser le mécanisme et la cinétique de formation du monocarbure. Le mélange est aggloméré à froid, par compression, sous la forme de petits barreaux parallélépipédiques. Nous appellerons par la suite « dimensions perpendiculaires » les deux dimensions orthogonales à la direction de compression et « dimension parallèle » la troisième dimension. La réaction se développe au cours d'un cycle thermique, pendant le chauffage (100°/h); elle est terminée lorsqu'on atteint la température maximale (1050°).

Dans ces conditions, nous retrouvons [1] que la réaction s'accompagne d'une expansion du volume. Or, la mesure à la température ambiante des trois dimensions des échantillons avant et après le traitement thermique met en évidence une forte anisotropie des variations des dimensions, caractérisée par une expansion de 10 % de la « dimension parallèle » et un retrait de 3 % des deux « dimensions perpendiculaires ». Nous attribuons ce phénomène à l'orientation imposée au graphite pendant la compression.

Pour rendre compte de cette anisotropie, nous avons examiné par radiocristallographie des agglomérés de trois compositions : graphite pur, uranium pur et uranium-graphite (en mélange stœchiométrique de UC). On constate qu'avant le traitement thermique le graphite présente toujours une orientation du plan (0001) perpendiculairement à l'axe de compression et que l'uranium, par contre, reste désorienté. Ces deux résultats sont valables tout au long du cycle thermique. De plus, le carbure UC apparaît finement cristallisé et exempt de texture d'orientation.

Nous avons confirmé ces résultats par l'enregistrement dilatométrique des variations de chacune des trois dimensions des échantillons agglomérés, au cours du même cycle thermique. D'une façon générale, nous avons constaté que les deux « dimensions perpendiculaires » ont le même comportement. Ainsi, dans le cas des agglomérés de graphite pur, nous retrouvons (*fig.* 1, courbes A et B) la grande différence [2] entre les coeffi-

cients moyens de dilatation $\alpha_{\perp}$ et $\alpha_{\parallel}$. Nous avons trouvé, entre 20 et 1000°, $\alpha_{\perp} = 1,9.10^{-6}/°$, $\alpha_{\parallel} = 20,3.10^{-6}/°$. Ceci montre que l'orientation des plans (0001) perpendiculairement à la compression est presque totale. Par contre, un aggloméré de poudre d'uranium, dans les mêmes conditions expérimentales, subit un retrait isotrope important (*fig.* 1, courbe C).

D'autre part, la figure 2 (courbes A et B) met directement en évidence les variations anisotropes des dimensions pendant la réaction de l'uranium et du graphite. Ainsi la dilatométrie montre que l'anisotropie se développe essentiellement entre 720 et 900° et confirme l'expansion et le retrait

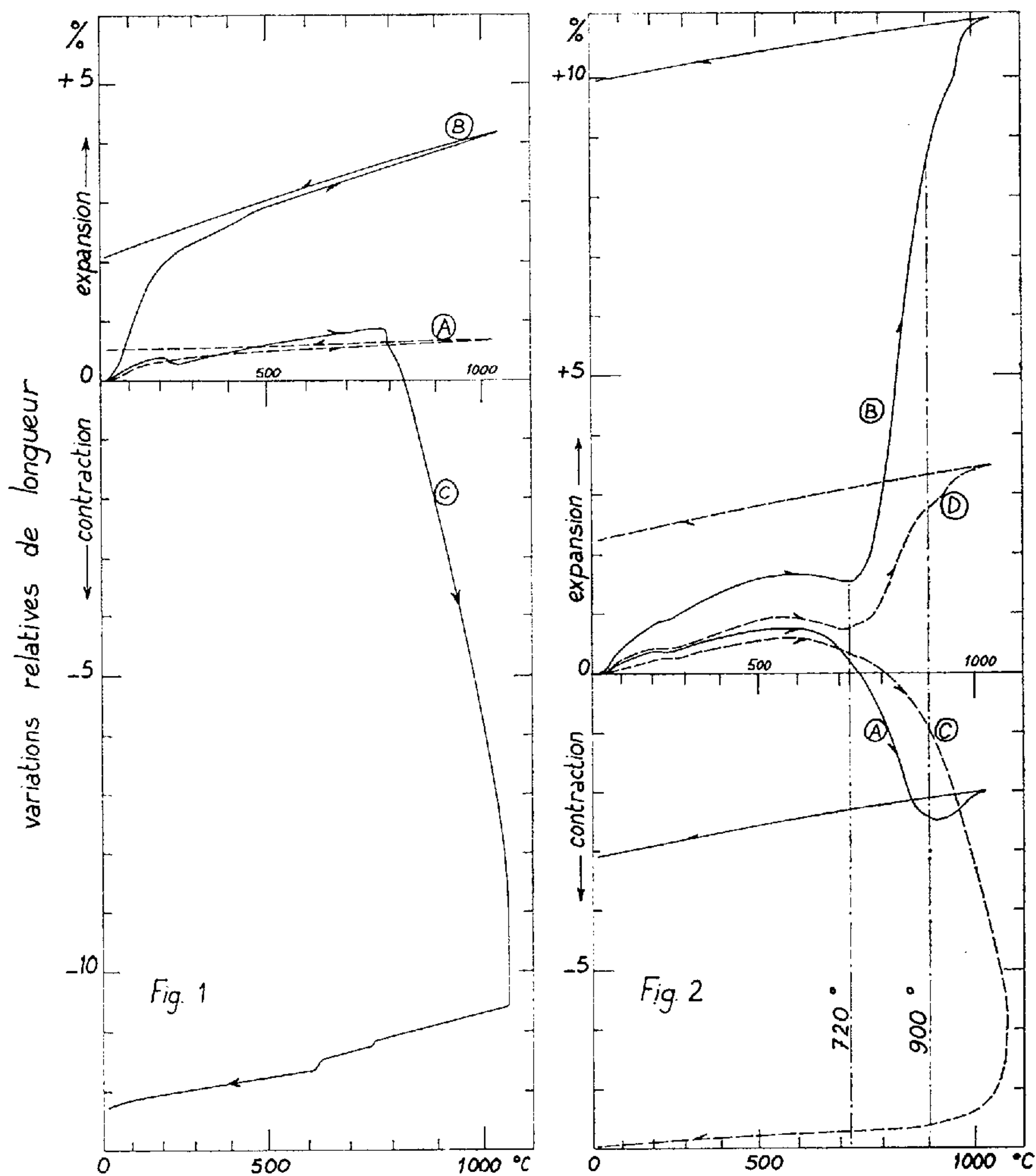



Fig. 1. — Comportement dilatométrique, en fonction de la température, d'agglomérés de graphite pur et d'uranium pur.

A, graphite pur, « dimension perpendiculaire »; B, graphite pur, « dimension parallèle »; C, uranium pur, une des trois dimensions.

Fig. 2. — Comportement dilatométrique, en fonction de la température, d'agglomérés du mélange uranium-carbone.

A, uranium-graphite, « dimension perpendiculaire »; B, uranium-graphite, « dimension parallèle »; C, uranium-carbone amorphe, une des trois dimensions; D, uranium-graphite, 1/3 (variations relatives de volume).

résiduels mis en évidence précédemment par la mesure directe des dimensions des échantillons à la température ambiante avant et après réaction.

La seule anisotropie de l'expansion thermique du graphite à l'intérieur du mélange uranium-graphite ne peut expliquer celle qu'on observe entre 720 et 900° : en effet, les composantes « expansion thermique » du graphite suivant les « dimensions perpendiculaire et parallèle » entre 20 et 1000°, ne peuvent respectivement dépasser 0,2 et 2 %, ce qui ne permet pas d'expliquer l'écart observé entre le retrait de 3 % et l'expansion de 10 % signalés ci-dessus.

L'anisotropie ne peut donc s'expliquer que par la réaction de l'uranium désorienté avec le carbone orienté et de structure cristalline anisotrope. Nous confirmons cette hypothèse en constatant que la réaction entre l'uranium et le carbone amorphe s'accompagne d'une contraction isotrope (*fig.* 2, courbe C).

Nous avons pu enregistrer directement par dilatométrie les variations du volume liées à la réaction. Dans ce but, nous avons juxtaposé trois échantillons cubiques, découpés dans le même barreau, de sorte que chacune des trois dimensions définies précédemment par rapport à la compression soit parallèle à la direction de mesure. La courbe D (*fig.* 2), obtenue dans ces conditions sur le mélange uranium-graphite, permet également de distinguer les mêmes domaines de température et met en évidence l'expansion du volume contrairement au cas du mélange uranium-carbone amorphe.

*En conclusion*, l'anisotropie des variations de dimensions est liée à la réaction de l'uranium et du graphite orienté, l'orientation préférentielle influant sur le mécanisme physique de la formation du carbure UC. Il faut cependant signaler que le carbure UC formé est désorienté. Cette étude montre l'influence importante du système cristallin et de l'orientation préférentielle des constituants sur le sens et la grandeur des changements de dimensions lors d'une réaction.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) A. Accary et Caillat, Rapport C. E. A., n° 1750.

(2) J. Pierrey, *Ann. Chim.*, 12e série, 4, 1941, p. 133.

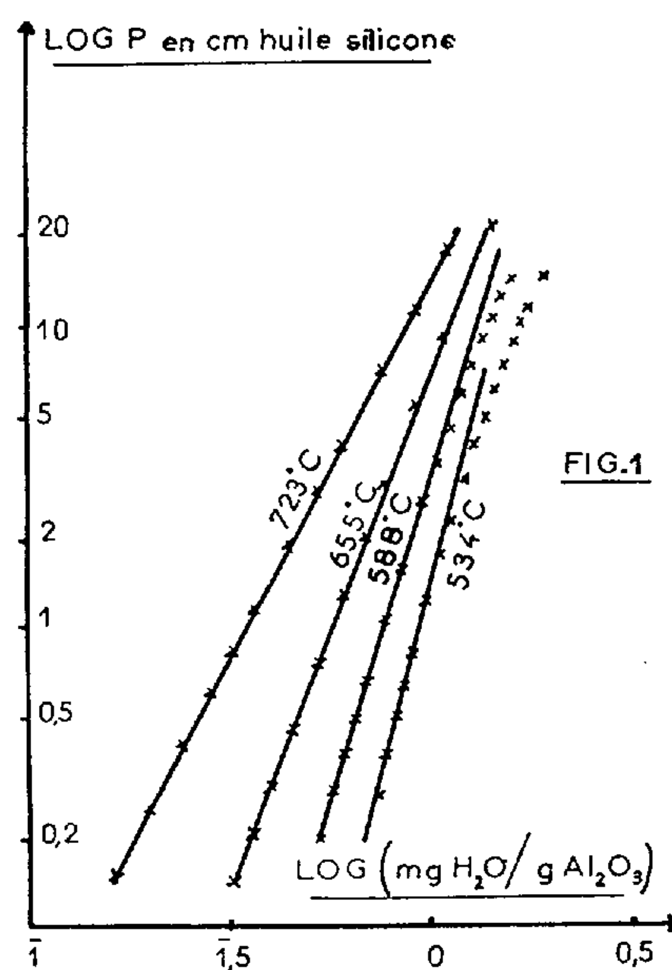
(*Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Chimisorption de l'eau sur l'alumine.* Note (*) de M. **Michel Géry**, M^me **Jeanine Lenoir** et M. **Charles Eyraud**, présentée par M. René Perrin.

L'énergie de chimisorption de l'eau sur l'alumine déshydratée à haute température a été étudiée par de nombreux chercheurs (¹), (²). Ce travail précise le spectre d'énergie de cette réaction chimique dont le mécanisme est interprété au moyen des équations de Freundlich et de Langmuir.

Oblad et collaborateurs (¹) ont montré que l'eau s'adsorbait sur l'alumine déshydratée à 650° avec une énergie qui décroît progressivement de plus de 60 000 à 30 000 cal au fur et à mesure que les centres actifs se saturent.

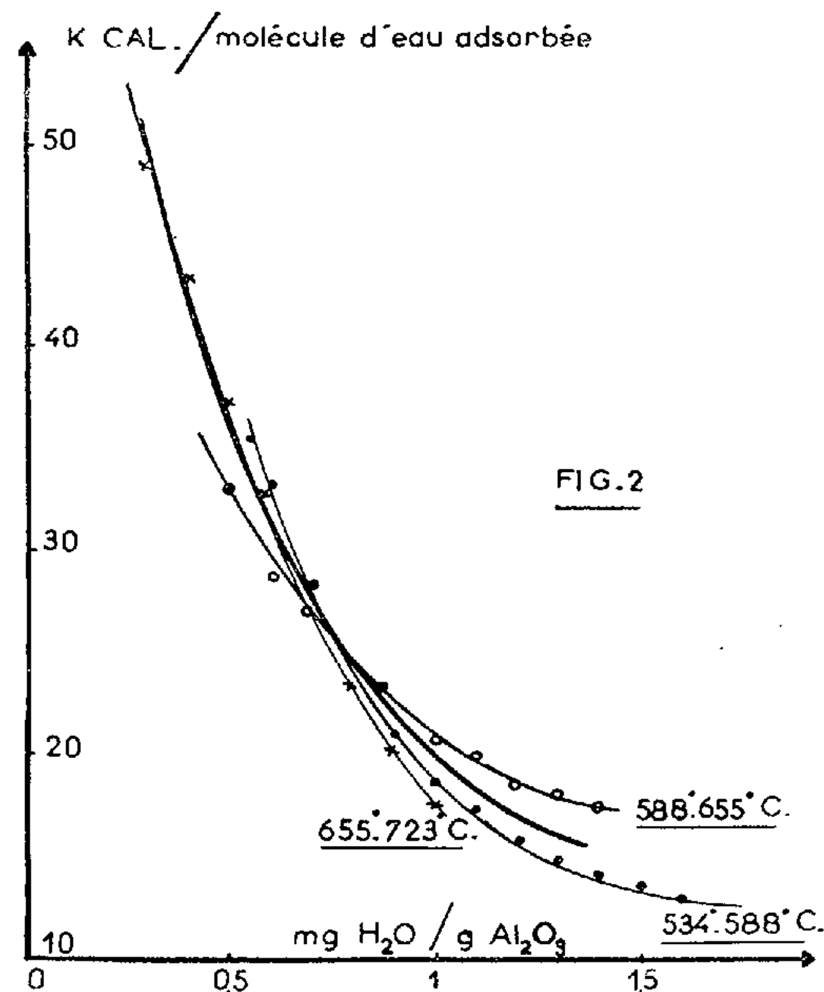
Nous avons mis en œuvre une alumine déshydratée à 800° sous une pression de $5.10^{-4}$ cm de mercure. La surface spécifique, de 50 m²/g, correspond à la surface géométrique de grains sphériques (²). Nous avons tracé les isothermes d'adsorption à diverses températures comprises entre 723 et 534°C (*fig.* 1). L'appareil de mesure est une enceinte à vide en verre pyrex comportant un tube laboratoire en quartz, un robinet de détente de vapeur d'eau et un manomètre à huile silicone pour la mesure précise des pressions.




La réaction étant réversible, l'équation de Clapeyron permet de déterminer l'énergie différentielle d'adsorption (³) à partir des isothermes. Les courbes de la figure 2 correspondent respectivement aux calculs effectués dans les intervalles de température 723-655°C, 655-588°C, 588-534°C. Aux

erreurs de mesure près, on peut considérer ces résultats comme identiques dans tout le domaine étudié de reprise d'eau.

On constate (*fig.* 1) que l'équation de Freundlich $P = Ap^{1/n}$ est vérifiée




jusqu'à une reprise d'eau correspondant à 1 mg/g $Al_2O_3$. Les valeurs des constantes A et $n$ pour chaque isotherme sont portées dans le tableau ci-dessous.

| Température (°C). | A. | $n$. | Température (°C). | A. | $n$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 530.......... | 0,92 | 5,25 | 655.......... | 0,55 | 3,40 |
| 588.......... | 0,76 | 4,35 | 723.......... | 0,34 | 2,50 |

Au-delà de 1 mg on peut admettre que le mécanisme de fixation est celui qui correspond à l'équation de Langmuir $p = k_1 P/(1 + k_2 P)$. On calcule ainsi un recouvrement total de 2,35 mg conforme aux résultats de thermogravimétrie obtenus par Lenoir (2).

Bien que la démonstration thermodynamique de l'équation de Freundlich par Rideal (4) suppose une répartition homogène des centres actifs, certains auteurs ont reconnu qu'une surface hétérogène avec une distribution exponentielle de l'énergie conduit également à l'isotherme de Freundlich (5).

Nous avons constaté que des essais identiques effectués sur l'alumine $\gamma$ fournissent des résultats différents de ceux obtenus avec l'alumine $\theta$.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) A. G. Oblad, S. W. Weller et G. A. Mills, *Proceedings of the Congress of surface activity. Solid gas interface*, II. Butterworths Scientific Publications, London, 1957, p. 309.

(2) J. Lenoir, *Thèse Doctorat*, Lyon, 1960.

(3) G. M. Schawb, *Solid Gas interface*, II, p. 230.

(4) E. K. Rideal, *Introduction to surface chemistry*, Cambridge University Press, 1930.

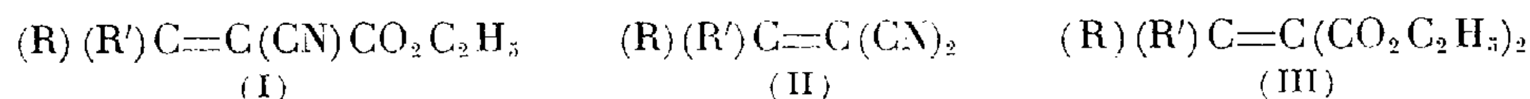
(5) G. Halsey et H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 624.

(*Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon* et *Institut National des Sciences appliquées de Villeurbanne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction polarographique de quelques cyano-2 propène-2 oates d'éthyle substitués en 3 et des dinitriles et diesters correspondants.* Note (*) de M. **Michel Bargain**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude dans un milieu tamponné a été envisagée. Le dédoublement des vagues en milieu basique a pu être rattaché à la structure des composés. Les caractéristiques de leurs spectres ultraviolets sont également données.

La réduction de la liaison éthylénique des composés de formules générales (I), (II) et (III) par le borohydrure double de zinc et de potassium a déjà été examinée [1] :



$$\underset{(I)}{(R)(R')C{=}C(CN)CO_2C_2H_5} \qquad \underset{(II)}{(R)(R')C{=}C(CN)_2} \qquad \underset{(III)}{(R)(R')C{=}C(CO_2C_2H_5)_2}$$

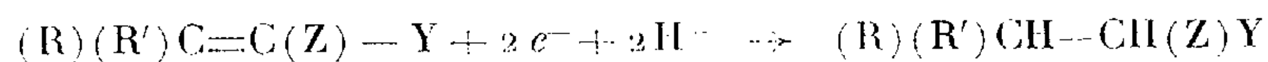
Dans le but de poursuivre l'étude de leur réactivité, il nous a semblé intéressant d'envisager leur réduction polarographique.

L'étude de la variation du potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) dans les tampons de Prideaux-Ward à 30 8,% d'alcool, a été effectuée à différents pH compris entre 2 et 10 pour les composés dont les radicaux R et R' figurent au tableau A.

TABLEAU A.

| | |
|---|---|
| (I) et (II) ............. | $R = C_6H_5$<br>$R' = H,\ CH_3,\ C_6H_5,\ C_6H_5CH_2$ |
| (III) .................. | $R = C_6H_5$<br>$R' = H,\ C_6H_5$ |

Le courant limite correspond à une intensité de diffusion. La concentration en dépolarisant est généralement comprise entre $10^{-3}$ et $2{,}5.10^{-4}$ mole/l. L'équation d'Ilkovic indique l'intervention de deux électrons dans l'électroréduction. En milieu acide et jusqu'à pH 6, on obtient une vague unique à 2 F, la variation de $E_{1/2}$ avec le pH est de l'ordre de — 0,05 V par unité de pH, ce qui implique la participation de deux protons dans la réduction. En milieu alcalin, $E_{1/2}$ devient indépendant du pH et de plus les vagues des composés (I) pour lesquels $R = C_6H_5$, $R' = H$, $CH_3$, $C_6H_5CH_2$ et (II) avec $R = C_6H_5$, $R' = H$, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5$ se dédoublent, la vague des autres composés devient asymétrique. La réduction globale en milieu acide peut s'écrire :



$$(R)(R')C{=}C(Z)-Y + 2e^- + 2H^+ \rightarrow (R)(R')CH{-}CH(Z)Y$$

(X et Y étant des groupements esters ou nitriles).

Ce mécanisme a également été proposé pour la réduction du cyano-2 méthyl-3 heptène-2 oate de méthyle dans les tampons de Britton Robinson [2].

Cependant, il paraît logique d'admettre, en premier lieu, la formation du radical : (R) (R′) C˙ — CH (Z) (Y) (IV).

D'après Berzins et Delahay ([3]) la séparation plus ou moins grande des vagues est liée à la vitesse de réduction des radicaux formés dans le premier stade de l'électroréduction.

En milieu basique, le dédoublement des vagues est net pour certains composés. Le tableau B indique la valeur des potentiels à pH 8,9. Les valeurs de $E_{1/2}$ sont exprimées par rapport à l'électrode au calomel saturée et en valeur absolue.

Tableau B.

| R. | R′. | (I) $E_{1/2}$. 1. | 2. | (II) $E_{1/2}$. 1. | 2. | (III) $E_{1/2}$. 1. | 2. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$ | H | 1,05 | 1,58 | 0,91 | 1,47 | 1,36 | – |
| | $CH_3$ | 1,27 | 1,46 | 1,34 | – | – | – |
| | $C_6H_5CH_2$ | 1,23 | 1,40 | 1,12 | 1,40 | – | – |
| | $C_6H_5$ | 1,13 | – | 1,08 | 1,26 | 1,27 | – |

L'examen des caractéristiques des spectres ultraviolets de ces mêmes composés dans l'éthanol à 95° (tableau C), λ désignant la longueur d'onde de l'absorption maximale et $\varepsilon_M$ le coefficient d'extinction moléculaire, fait apparaître que les composés possédant l'énergie de résonance la plus élevée ($\varepsilon_M$ grand, λ déplacé vers le visible) se réduisent en deux vagues les plus séparées comme l'indique le tableau B.

Tableau C.

| Composés | R. | R′. | λ (mμ). | $\varepsilon_M$. |
|---|---|---|---|---|
| (I) ([4]) | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 303 | 13 000 |
| | $C_6H_5$ | $CH_3$ | 281,5 | 11 000 |
| | $C_6H_5$ | H | 303 | 22 600 |
| (II) | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 320 | 15 500 |
| | $C_6H_5$ | $CH_3$ | 290 | 13 600 |
| | $C_6H_5$ | H | 307 | 22 900 |
| (III) | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 283,5 | 11 400 |
| | $C_6H_5$ | H | 280 | 19 700 |

La séparation des vagues est donc une conséquence de la stabilité du radical libre (IV). Ceci est encore confirmé en solution eau-dioxanne à 50 % en présence d'iodure de tétraéthylammonium où les composés éthyléniques dont l'énergie de résonance est la plus élevée [composés (I) et (II) avec $R=C_5H_6$, $R' = H$)] sont les seuls à se dédoubler.

En outre, les effets polaires des substituants R et R′ peuvent être déduits de la valeur du potentiel de demi-vague lorsque les processus de réduction sont identiques. Dans le tableau D figurent les résultats relatifs aux composés (I) dans le milieu précédemment cité.

TABLEAU D.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5CH_2$ | $CH_3$ |
| R′ | $C_6H_5$ | $C_6H_5CH_2$ | H | $CH_3$ | $C_2H_5$ | $C_6H_5CH_2$ | $CH_3$ |
| $E_{1/2}$(V) | 1,13 | 1,29 | 1,11 1,46 | 1,32 | 1,33 | 1,60 | 1,71 |

*En conclusion*, l'étude précédente qui est la première envisageant la réduction polarographique des composés (I), (II) et (III) arylés, permet de dégager en outre les résultats importants suivants :

1° Contrairement à la réduction des aldéhydes et des cétones qui s'effectue en milieu acide en deux vagues à 1 F, la réduction des composés de formules (I), (II) et (III) correspond toujours dans ces conditions à une vague à 2 F.

2° En plus de l'influence des radicaux R et R′ et des groupements esters et nitriles sur la valeur de $E_{1/2}$, il faut souligner le rôle de ces substituants sur la séparation des vagues polarographiques. L'application des équations de Taft et Hammett aux potentiels de demi-vague des éthyléniques (I) et (II) met en évidence l'inhibition de résonance dans certains composés. Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) H. Le Moal, R. Carrié et M. Bargain, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2541.

(2) H. Marciszewki, *Chem. Anal. Polska*, 5, 1960, p. 119.

(3) T. Berzins et P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5716.

(4) R. Carrié, Travaux non publiés.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

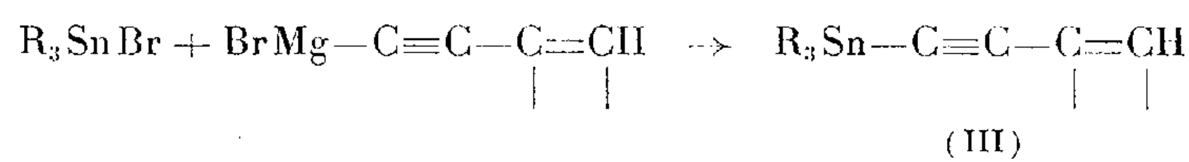
CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés vinylacétyléniques et propargyliques de l'étain.* Note (*) de MM. **Minh Le Quan** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés vinylacétyléniques et propargyliques de l'étain peuvent être préparés par synthèse magnésienne à partir d'halogénostannanes. Les propargyliques se prêtent aisément à la transposition prototropique.

Nous avons précédemment montré [1], [2] que des composés acétyléniques de l'étain des types (I) et (II) peuvent être préparés par double décomposition entre un halogénostannane et des magnésiens respectivement acétyléniques ou propargyliques.



Les vinylacétyléniques (III) sont obtenus aisément par ce procédé. La réaction se déroule à température ambiante, dans l'éther ou le tétrahydrofuranne; elle est complète en quelques heures :

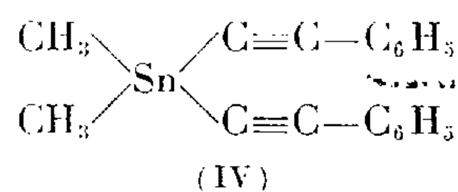


Les composés (III) qui portent trois groupes phényles sont des solides, non décomposables par l'eau seule, et recristallisables dans les hydrocarbures. Au contraire ceux qui sont trisubstitués par des radicaux méthyles sont liquides et facilement hydrolysables. Pour isoler ces derniers, il est nécessaire de les distiller à partir du milieu réactionnel après élimination des sels de magnésium par l'éther de pétrole.

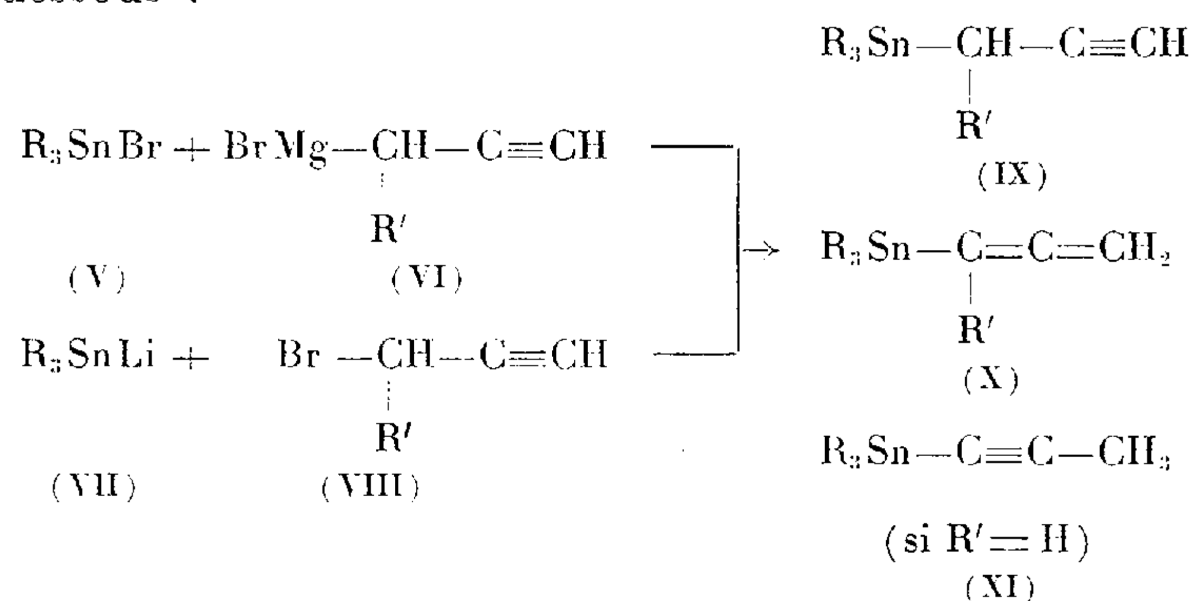
| | | | Infrarouge ($cm^{-1}$) ([c]). | | Ultraviolet. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Rdt (%). | Ctes (°C). | C≡C ([b]). | C=C. | $\lambda_{max}$ (mμ). | ($\varepsilon.10^{-3}$). |
| $(C_6H_5)_3Sn-C\equiv C-CH=CH_2$ | 58 | F 58 | 2 128 | 1 602 | 220 (39) | 243 (14) |
| $(C_6H_5)_3Sn-C\equiv C-C(CH_3)=CH_2$ | 66 | F 106 | 2 118 | 1 587 | 220 (41) | 242 (16) |
| $(C_6H_5)_3Sn-C\equiv C-$ (cyclohexényle) | 77 | F 64 | 2 118 | 1 590 | – | – |
| $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-C(CH_3)=CH_2$ ([a]) | 30 | $É_3$ 40-42 | 2 128 | 1 612 | 222 (11) | 232 (17)<br>242 (14) |
| $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-$ (cyclopentényle) | 20 | $É_3$ 68-70 | 2 130 | 1 602 | – | – |

([a]) $n_D^{28}$ 1,4958; ([b]) bandes fortes; ([c]) ± 10 $cm^{-1}$.

La même méthode appliquée au diméthyldibromostannane, nous a permis d'obtenir le diacétylénique (IV) premier terme connu de cette série (Rdt 65 %; $É_{0,2}$ 96; $n_D^{18}$ 1,5668).




Les composés propargyliques de l'étain (IX) sont susceptibles d'être préparés par deux voies différentes que nous avons représentées dans le schéma ci-dessous :




La première résulte d'une double décomposition entre un trialkylbromostannane (V) et un magnésien propargylique (VI). Dans le cas où $R = C_6H_5$, il se forme un mélange de deux isomères propargylique (IX) et allénique (X) séparables par cristallisation dans l'éther de pétrole. Dans le cas où $R = CH_3$ et $R' = H$, nous avons noté la formation d'un mélange des trois isomères possibles : propargylique (IX), allénique (X) et propynylique (XI), qui n'ont pu être séparés, mais seulement caractérisés au moyen de la spectrographie infrarouge et de la chromatographie en phase vapeur.

Dans les essais précédents la teneur dans les différents isomères (IX), (X) et (XI) dépend évidemment des conditions réactionnelles : temps de contact, température, basicité du solvant, et même de l'ordre d'introduction des réactifs.

| | Solvant. | Rdt (%) (a). | Ctes (°C). | Infrarouge (cm⁻¹) (c). ≡C—H. | C≡C. | C=C=C. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(C_6H_5)_3Sn—CH_2—C≡CH$ | Éther | 70 | F 84 | 3 333 | 2 105 | – |
| $(C_6H_5)_3Sn—C=C=CH_2$ | Tétrahydrofuranne | 80 | F 55 | – | – | 1 923 |
| $(C_6H_5)_3Sn—CH(CH_3)C≡CH$ | » | 36 | F 94 | – | 2 118 | – |
| $(C_6H_5)_3SnC(CH_3)=C=CH_2$ | » | – | Incrist. | – | – | 1 940 |
| $(CH_3)_3Sn—CH_2—C≡CH$ | Éther | 60 (b) | $É_{100}$ 76-78 | 3 333 | 2 105 | – |
| $(CH_3)_3Sn—CH=C=CH_2$ | | | | – | – | 1 923 |
| $(CH_3)_3Sn—C≡C—CH_3$ | | | | – | 2 164 | – |

(a) Préparation par la 1re voie signalée; (b) obtenus en mélange; (c) ± 10 cm⁻¹.

La seconde voie d'accès utilise la réaction d'un trialkylstannyllithium (VII) sur un bromure propargylique (VIII). Nous avons déjà examiné le cas où $R = C_6H_5$ et $R' = H$; nous n'avons pu isoler que l'allénique X avec un rendement d'environ 30 %.

Les isomères (IX), (X) et (XI), même en milieu faiblement basique, constituent un système en équilibre prototropique, que nous étudions actuellement quantitativement.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) Minh Le Quan, J. C. Billiote et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 730.

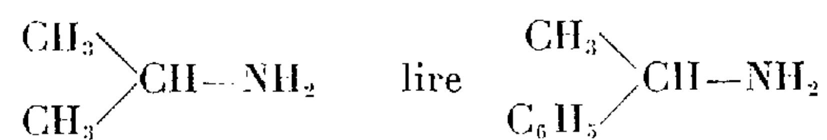
(2) Minh Le Quan, *Thèse*, Paris, 1961.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La décarboxylation des acides α-aminés à carbone quaternaire en présence de cétones.* Note (*) rectificative de M. **Georges Chatelus**, présentée par M. Marcel Delépine.

A la Note parue récemment [1] sous le même titre, il y a lieu d'apporter les rectifications suivantes :

Page 1589, 3e ligne du tableau, *au lieu de*



et *au lieu de* Décarboxylation lente, pas de transamination, *lire* Décarboxylation lente, transamination.

16e ligne, *au lieu de* avec ou sans transamination, *lire* avec transamination.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1588.

MINÉRALOGIE. — *Boehmite et diaspore ferrifères dans une bauxite de Péreille (Ariège).* Note (*) de M[lles] SIMONNE CAILLÈRE et THÉRÈSE POBEGUIN, présentée par M. Jean Wyart.

Grâce à l'emploi de diverses techniques se complétant, il a été possible de préciser que le fer, dans cette bauxite, se répartit dans le réseau des hydroxydes d'aluminium, boehmite et diaspore.

L'échantillon examiné ne présente pas la couleur blanche, rose ou rouge brique caractéristique des bauxites en général. Il montre une pâte beige assez homogène dans laquelle sont englobés de nombreux et gros pisolites bruns [1]. Nous avons étudié cette roche à l'aide d'un ensemble de techniques qui permettent, en se complétant, la détermination précise de ses constituants minéralogiques.

*L'examen au microscope polarisant* fait apparaître, dans une masse finement cryptocristalline, des pisolites bruns ou rougeâtres, parfois fissurés; dans certains cas, la partie centrale et les fissures sont remplies par des cristallites isodiamétriques biréfringents dont la nature minéralogique est difficile à préciser optiquement.

*L'étude thermique* a été réalisée sur une poudre provenant d'un fragment de roche (pâte et pisolites) broyé. La courbe thermique différentielle met en évidence une très forte et large inflexion endothermique qui débute vers 400°. Elle correspond à la déshydratation des hydroxydes d'aluminium (boehmite et diaspore). On note également deux très faibles inflexions endothermiques, l'une vers 350° qui est à rapporter à l'hydrargillite et l'autre, située vers 800°, qui est due à la dissociation d'une très petite quantité de calcite. L'étude thermopondérale révèle une perte de poids totale de 18 %. Celle-ci se répartit de la façon suivante : jusqu'à 250°, 1,5 %; de 250 à 350°, 1 %; de 350 à 800°, 14,5 %; au-delà de 800°, 1 %.

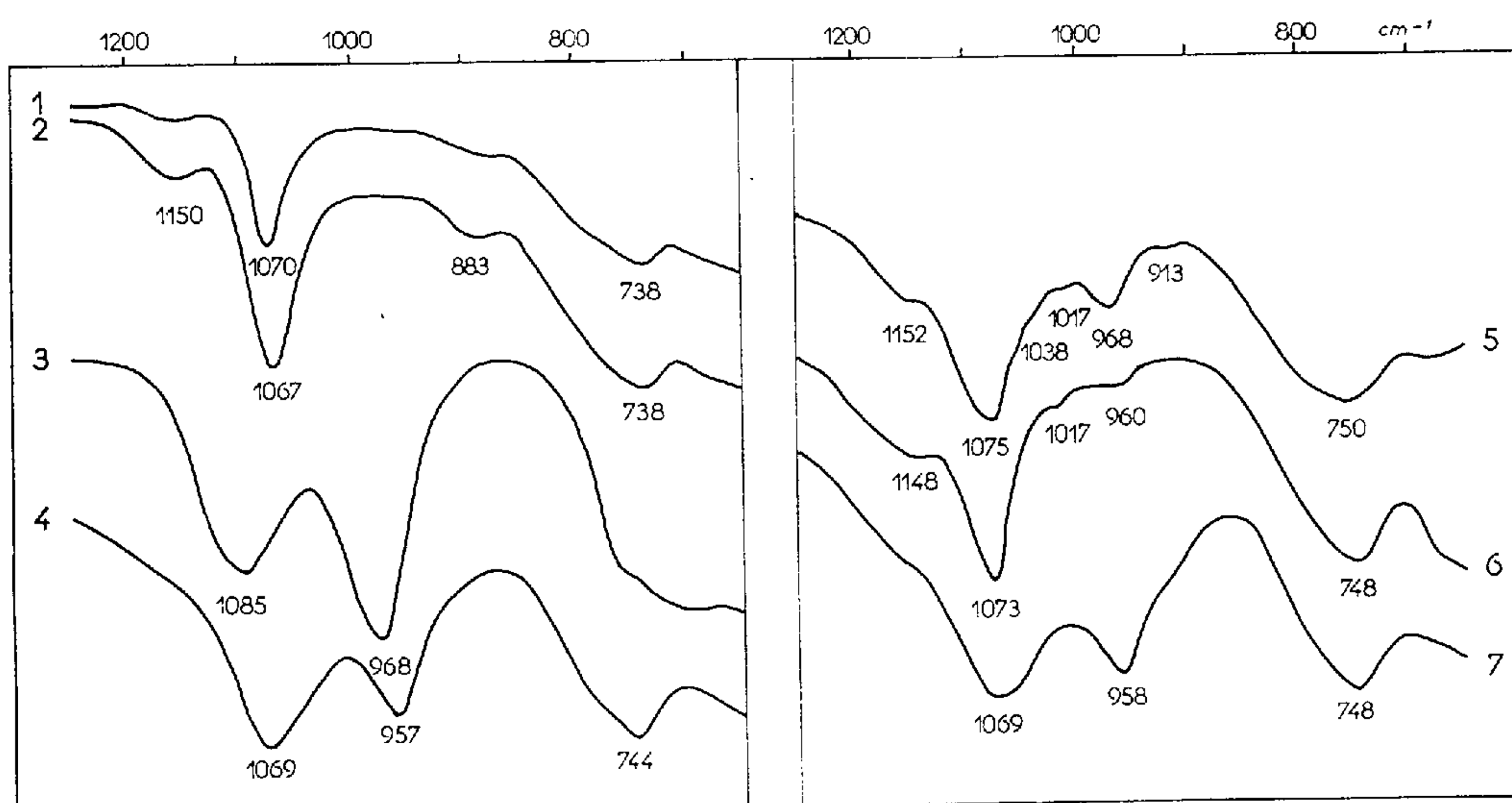
*Des diagrammes de rayons X*, effectués sur la même poudre, ont montré, très bien marquées, les raies de la boehmite et du diaspore; un autre diagramme, obtenu avec un pisolite brun, a mis en évidence la boehmite et un diaspore dont les réflexions, comparées à celles du minéral alumineux, manifestent un très léger rapprochement vers le centre. On observe également une raie à 7 Å à rapporter à la kaolinite.

*L'analyse chimique*, faite toujours sur la même poudre, a donné les résultats suivants : $SiO_2$, 1 %; $Al_2O_3$, 63 %; $Fe_2O_3$, 11,5 %; FeO, 3 %; $TiO_2$, 1,2 %; CaO, 3 %; $H_2O^+$, 2 %; perte au feu, 15,5 %; total : 100,2. Ceux-ci peuvent être exprimés essentiellement en hydroxydes d'aluminium de formule AlO OH renfermant une certaine quantité de fer dans leur réseau. Il s'agit de boehmite et de diaspore, ce dernier étant probablement en partie ferrifère, mais l'étude thermique, l'analyse chimique et les

rayons X ne permettent pas de préciser si la boehmite présente également une substitution du fer à l'aluminium.

La composition minéralogique de cette bauxite de Péreille peut se résumer ainsi : bœhmite et diaspore plus ou moins ferrifères, AlO OH + FeO OH, 69,5 + 13 %; hydrargillite, 5,5 %; kaolinite, 2 %; calcite, 2 %; $TiO_2$, 1,2 %; $H_2O^+$, 2 %; total : 95,2.

*L'examen à l'aide des rayons infrarouges montre qu'il existe un déplacement des maximums de certaines bandes permettant d'interpréter la présence du fer constaté dans l'analyse chimique.* Boehmite et diaspore, purs ou ferrifères, ont été étudiés dans la région de 1 à 15 μ avec deux spectrographes « Perkin-Elmer 21 » à double faisceau; de 1 à 5 μ avec un appareil à prisme de fluorine étalonné en longueurs d'onde, et de 5 à 15 μ (2 000 à 650 $cm^{-1}$) avec un spectrographe à prisme de chlorure de sodium, étalonné en nombres d'onde.




Les bandes s'avèrent, en général, moins nettes et moins profondes lorsqu'il s'agit de corps purement alumineux; lorsque des atomes de fer remplacent les atomes d'aluminium, les bandes d'absorption infrarouges sont plus profondes et les maximums mieux définis; les diagrammes X montrent également des raies plus fines et plus nettes, ce qui conduit à penser que, dans les variétés ferrifères, la cristallinité et les forces de liaison à l'intérieur du réseau deviennent plus intenses.

Dans la région de 3 μ, on n'observe pas de différence de position entre les maximums de la boehmite pure et des boehmites ferrifères, ni entre ceux du diaspore typique et des diaspores ferrifères : les groupes OH sont fixés à la molécule de la même façon; mais les OH associés du diaspore se montrent plus liés que ceux de la boehmite : en effet, les bandes de la boehmite présentent des maximums vers 3,08 et 3,28 μ, tandis que pour le diaspore ceux-ci se placent vers 3,35 et 3,44 μ.

Dans la région de 1250 à 650 cm$^{-1}$ (8 à 15 μ), nous pouvons, au contraire, observer des différences suivant que le corps étudié contient uniquement de l'aluminium ou une proportion plus ou moins grande de fer. Dans ce dernier cas, les maximums glissent vers les grandes longueurs d'onde (les basses fréquences). Ces différences sont faibles pour les bœhmites, et portent surtout sur la bande d'absorption la plus profonde et la plus nette située entre 1077 et 1065 cm$^{-1}$; il faut tenir compte du fait que ces maximums varient légèrement, d'une part avec les échantillons et, d'autre part, avec l'épaisseur de la cuve; pour effectuer des comparaisons, il faut enregistrer les spectres sur le même graphique, dans les mêmes conditions et avec des cuves présentant une absorption équivalente; dans ces conditions, nous avons pu constater qu'il y avait presque toujours 2 à 4 cm$^{-1}$ d'écart entre la boehmite alumineuse blanche (courbe 1) et les boehmites ferrifères rouges (courbe 2), tant pour celles obtenues par synthèse par l'une d'entre nous ([2]) que pour celles des bauxites de diverses couleurs. En ce qui concerne les diaspores, les différences s'avèrent plus nettes, en particulier pour la bande située entre 965 et 954 cm$^{-1}$ (la bande de 1090-1083 cm$^{-1}$ se révèle inutilisable, car dès qu'il y a dans le produit des traces de boehmite, elle est fortement perturbée); cette bande se place vers 970-967 cm$^{-1}$ pour le diaspore pur (courbe 3) et va de 967 à 954 cm$^{-1}$ pour les variétés ferrifères (courbe 4), qui semblent toujours contenir un peu de boehmite. Les courbes 5, 6 et 7 de la figure montrent les spectres de l'échantillon étudié de Péreille : dans la pâte beige pâle, assez homogène dans l'infrarouge (courbe 5), la boehmite domine; on y trouve aussi du diaspore (968 cm$^{-1}$) ainsi qu'un peu d'hydrargillite (1017 cm$^{-1}$) et des traces de kaolinite (1038 et 913 cm$^{-1}$). Les pisolites, de nature variable, sont formés : les uns, bruns, presque uniquement par de la boehmite ferrifère accompagnée de faibles quantités d'hydrargillite et de diaspore (courbe 6), les autres, plus rouges, par du diaspore ferrifère mêlé à une proportion de boehmite plus ou moins faible (courbe 7); certains sont zonés et présentent une composition variable.

*En résumé*, cette bauxite de Péreille est donc formée essentiellement par deux hydroxydes d'alumine, boehmite et diaspore. Ces deux minéraux, alumineux dans la pâte, se chargent de fer dans les pisolites. Dans ce cas, comme dans celui des bauxites de l'Hérault étudiées précédemment ([3]), le fer ne se présente pas à l'état d'hydroxyde indépendant, mais se trouve dissimulé dans le réseau des constituants alumineux.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) *Cf.* G. DE LAPPARENT, *Les Bauxites de la France méridionale, Mémoires carte géologique détaillée de la France*, Imprimerie Nationale, Paris, 1930, p. 30.

([2]) S. CAILLÈRE et S. HÉNIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 690.

([3]) S. CAILLÈRE et TH. POBEGUIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 288.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle et Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *La structure de la zone prérifaine au Sud du moyen Ouerrha (Maroc septentrional)*. Note (*) de MM. **Luc Hottinger** et **Gabriel Suter**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Des levés détaillés de la partie septentrionale de la « nappe prérifaine » telle qu'on la concevait autrefois, au Sud du synclinal de Miocène « post-nappe » du moyen Ouerrha et dans la région d'Ouezzane (G. S.), et des études de microfaunes (L. H.), conduisent à distinguer une nappe d'Éocène-Miocène (nappe d'Ouezzane), vraisemblablement fort étendue, reposant sur les formations d'une zone prérifaine au sens strict, qui comportent également du Miocène.

La vallée de l'Ouerrha entre Mjara et Taounate est creusée dans le vaste synclinal miocène « post-nappe » du moyen Ouerrha ([1]). A sa bordure nord, ce synclinal s'appuie sur des structures « intra-rifaines », caractérisées par des séries schisto-gréseuses du Crétacé inférieur (Aptien-Albien), qui prolongent les « fenêtres » depuis longtemps mises en évidence plus à l'Est par M. J. Marçais ([2]). Cette « zone des fenêtres » est en contact, plus au Nord, avec le vaste complexe, également intra-rifain, de l'unité de Ketama (flysch albo-aptien) et de l'unité de Tanger, sa couverture (Crétacé moyen et supérieur) ([3]).

A son bord sud, le synclinal miocène du moyen Ouerrha repose sur des rides secondaires (Jbel Amergou, Jbel Sidi-Messaoud) qui se relient encore par certains caractères à la « zone des fenêtres ». De structure très complexe, violemment écaillées, chevauchantes vers le Sud, ces rides ont une ossature essentiellement constituée de Lias dolomitico-calcaire et d'un flysch du Jurassique supérieur que termine une dalle de calcaires tithoniques. Viennent ensuite du Crétacé inférieur et moyen, marneux, puis du Crétacé supérieur marno-calcaire.

Sur ce substratum secondaire disloqué, on trouve, décollée, une épaisse série tertiaire, à dominante marneuse, localisée en d'étroits synclinaux laminés, et comprenant :

— de l'Eocène inférieur et moyen marno-calcaire, avec des calcaires gréseux à Nummulites [*N. gizehensis*, *N. rollandi*, *N. pomeli*, *N.* « *bolcensis* ([4])], qui forme des lames à la base de certains synclinaux;

— de l'Oligocène, identifié localement par des microfaunes benthoniques à *Siphonodosaria* sous un faciès marno-gréseux;

— un Miocène inférieur — essentiellement marneux — caractérisé par des associations de microfaunes pélagiques à *Globigerinoides* (Aquitanien à Helvétien moyen), remarquable par la quantité de matériaux remaniés qu'il renferme, soit en galets soit à l'état de lambaux marneux resédimentés dans la formation (les Nummulites de l'Eocène en particulier y sont abondantes), de sorte qu'il est très souvent difficile de faire la part des éléments remaniés de ceux qui subsistent en place;

— Le Miocène se termine par une série marneuse souvent très blanche, de

puissance très variable, qui ne montre plus guère de remaniements et dont la faune à *Orbulina, Globorotalia* du gr. *fohsi, Globoquadrina* indique le Tortonien inférieur [5].

Sur les écailles secondaires et sur les termes tertiaires précédemment définis reposent, en contact anormal, de vastes synclinaux d'allure beaucoup plus tranquille, comportant :

— une semelle plus ou moins continue d'Eocène sous son faciès classique de marnes blanches à silex, à faune pélagique;

— une très puissante série marno-gréseuse, grossièrement détritique, avec des bancs de grès importants, caractérisée par une faune du Miocène inférieur (*s. l.*) à grands Foraminifères (*Heterostegina, Miogypsinoides, Miogypsina, Miolepidocyclina, Lepidocyclina tournoueri* type) et par l'association caractéristique des *Globigerinoides*; les remaniements de faune y sont fréquents aussi;

— dans certains synclinaux, cette série miocène se termine par des formations plus marneuses, moins détritiques, à faune pélagique du Tortonien inférieur.

On est ainsi conduit à distinguer, dans le domaine de la nappe prérifaine telle qu'on la concevait autrefois, deux ensembles tectoniquement indépendants :

— un ensemble inférieur proprement prérifain : la *zone prérifaine*, caractérisée par un Crétacé inférieur marneux, encore mal connue dans son ensemble, complexe dans le détail et qui par ses séries secondaires se raccorde vers le Nord plus ou moins directement à la « zone des fenêtres »; vers le Sud au contraire, les séries marneuses, essentiellement crétacées, désolidarisées du substratum jurassique plus rigide, ont glissé vers le Sud et constituent la nappe prérifaine proprement dite, interstratifiée dans le bassin miocène du Rharb [6];

— une unité supérieure, en vastes synclinaux paisibles, qui apparaît également largement développée dans la région d'Ouezzane. Les « grès d'Ouezzane », d'abord décrits par M. J. Bourcart et M^lle^ E. David [7], étudiés ensuite par M. A. Senn [8], puis par M. P. Brönniman [9] et par M. C. W. Drooger [10], qui constituent, avec leurs puissantes séries, l'armature de cette nappe que nous proposons d'appeler *nappe d'Ouezzane*. Il est vraisemblable qu'on la retrouvera largement étalée sur l'ensemble de la zone prérifaine.

Si le Miocène de la nappe d'Ouezzane et celui de la zone prérifaine montrent des faciès assez voisins, celui de la nappe révèle toutefois, parmi les matériaux remaniés, du quartz souvent en abondance et des éléments oligocènes et même miocènes très fréquents [9]. Dans le Miocène « périfain » on observe surtout des remaniements d'éléments marneux et calcaires, en particulier d'un Eocène très riche en Nummulites. Cependant, dans l'une comme dans l'autre de ces formations miocènes on retrouve en outre des éléments mésozoïques de faciès particulier qui ne sont pas tous connus

dans le substratum immédiat : des calcaires du Tithonique à *Clypeina jurassica, Kurnubia jurassica, Cladocoropsis*, des calcaires du Crétacé inférieur à *Choffatella* et Orbitolines [6], et du Crétacé moyen et supérieur à huîtres et *Cuneolina*. Ces éléments provenaient sans doute de la zone de bordure méridionale du bassin prérifain, qui devait se prolonger jusque dans l'avant-pays oriental où l'on retrouve des faciès analogues du Jurassique supérieur et du Crétacé. Cette analogie des matériaux remaniés conduit à admettre que les sédiments miocènes de la nappe d'Ouezzane et de son substratum se sont déposés dans un même bassin.

La présence de Miocène inférieur transgressif dans la « zone des fenêtres » oblige à rechercher l'origine de la nappe d'Ouezzane au Nord de celle-ci, c'est-à-dire au plus proche dans la zone intra-rifaine de Ketama-Tanger dont elle aurait vraisemblablement constitué la couverture tertiaire.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) Ainsi appelé parce que ses sédiments transgressifs (Tortonien moyen-Miocène supérieur à *Globorotalia menardii* et *Heterostegina costata politatesta*) se sont déposés après la mise en place des nappes.

(2) J. Marçais et G. Suter, *Maroc septentrional* (*Livret-guide XIXe Congr. géol. int.*, Alger, 1952, sér. Maroc, publ. Rabat, n° 7).

(3) M. Durand Delga et M. Mattauer, *Comptes rends*, 248, 1959, p. 2499.

(4) M. de Cizancourt, *B. Soc. géol. Fr.*, 5, III, p. 361.

(5) G. Choubert, L. Hottinger, J. Marçais et G. Suter, *Comité Néogène méditer.* (Inst. Lucas Mallada), Réunion de Sabadell, 1961 (sous presse),

(6) R. Lévy et R. Tilloy, *Maroc septentrional* (*Livret-guide XIXe Congr. géol. int.*, Alger, 1952, sér. Maroc, publ. Rabat, n° 8).

(7) *M. Soc. Sci. natur. Maroc*, 37, 1933.

(8) *Eclogae geol. Helv.*, 28, n° 1, 1935.

(9) *Proc. kon. Nederl. Akad. Wetench.*, Amsterdam, 1954, p. 580.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

GÉOLOGIE. — *Note préliminaire sur une altération de la glauconie à la base de la série ordovicienne du Sahara.* Note (*) de MM. **François Arbey** et **Jacques Le Fournier**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude de plusieurs échantillons de terrain se rapportant à la base de la série ordovicienne du Sahara occidental a permis aux auteurs de mettre en évidence une transformation progressive de la glauconie en une illite dioctaédrique peu ferrugineuse avec exsudation de silice et perte de fer. Ce processus pourrait être général.

Les échantillons étudiés proviennent de niveaux glauconieux localisés à la base des terrains ordoviciens d'Adrar-Reggan (J. L. F.) (1) et d'Ougarta (F. A.) (2).

L'examen sur plaques minces au microscope polarisant permet de distinguer dans un même échantillon deux stades intermédiaires entre une glauconie franche et un minéral micacé final.

A un premier stade la glauconie typique, d'un vert intense, régulièrement globuleuse et microcristalline s'entoure d'un fin liseré clair en lumière naturelle et possédant la biréfringence du quartz.

Le deuxième stade intermédiaire voit s'individualiser quelques lignes de clivage en même temps que le liseré siliceux s'élargit; de plus les grains d'un vert moins intense présentent déjà un début de biréfringence d'ensemble.

Le dernier stade est marqué par l'individualisation de lamelles micacées aplaties, à contour irrégulier, laissant apparaître des clivages plus nets et plus fins. De couleur vert pâle et non pléochroïques, ces lamelles ont une biréfringence variant du jaune premier ordre au bleu deuxième ordre, une extinction droite et un allongement positif. Le liseré dont la largeur s'est encore accrue a une structure fibroradiée et une extinction onduleuse; il est formé de silice fibreuse.

Il semble enfin qu'il y ait dans la roche une relation étroite entre la localisation de ces éléments micacés et la présence de fer sous forme oxydée.

Il a été possible de séparer sur un échantillon meuble une quantité suffisante de grains correspondant à divers stades de cette évolution. La « glauconie » a été concentrée à l'aide d'un analyseur de paramagnétiques à l'intérieur de plusieurs phases granulométriques; les phases les plus grossières se sont montrées les plus riches en lamelles micacées évoluées alors que les fractions fines ou intermédiaires fournissaient l'essentiel des éléments les moins transformés.

Cinq catégories de grains ont été distinguées :

1° des grains verts, botryoïdaux, typiquement glauconieux;

2° des grains verts, botryoïdaux, plus grands et très aplatis;

3° des plaquettes vertes, massives, à clivage bien visible (la surface

de ces plaquettes est déprimée par les empreintes de nombreux grains de quartz détritique);

4° des lamelles micacées incolores à jaunâtres dont le pourtour montre encore un clivage fruste et un aspect glauconieux;

5° des lamelles de mica incolores ou faiblement jaunâtres à clivage (001) facile. Il n'est pas rare d'observer la présence d'oxyde de fer dans les plans de clivage de certaines lamelles. Un examen optique encore sommaire a permis de voir un angle —2 V de valeur faible.

Les deux catégories extrêmes ont été étudiées aux rayons X. La faible quantité de grains séparée jusqu'à présent dans la phase la plus glauconieuse n'a pas permis l'obtention des spectres de diffraction nets. Par contre les lamelles micacées, après orientation sur une lame de verre ont donné au diffractomètre un spectre (001) d'illite :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *hkl* | 001. | 002. | 003. | 004. | 005. |
| $d$(Å) | 9,9 | 4,97 | 3,32 | 2,49 | 1,99 |
| I | 24 | 20 | 100 | 12 | 60 |

Ainsi qu'on peut le remarquer aux intensités des raies, ce spectre peut être comparé ([3]) à celui d'une illite dioctaédrique peu ferrugineuse (le fer étant en position octaédrique).

Ces résultats mettent en évidence une évolution de la glauconie; celle-ci consiste essentiellement en une réorganisation à grande échelle du réseau cristallin s'accompagnant d'une perte de fer et de silice.

Cette évolution pourrait être attribuée à un mécanisme d'altération superficiel, certains faits en cours d'étude laissent penser qu'elle serait plutôt en relation avec un phénomène plus général lié à une diagénèse tardive.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J. Le Fournier, Compagnie d'Exploration Pétrolière.

(2) F. Arbey, Laboratoire de Sédimentologie (Orsay).

(3) R. Grim, *Clay Mineralogy*, 1953, p. 96, *fig.* 20 et 21.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur la sidérite périphérique des oolithes chloriteuses d'Halouze (Orne).* Note (*) de M. **Georges Courty**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Comme à Saint-Rémy [1], la succession des faciès, dans la couche de fer oolithique d'Halouze, comporte deux épisodes à sédimentation réductrice encadrant un ensemble où les oolithes se sont formées dans un milieu plus ou moins oxydant. La série ferrifère débute par un grès à ciment de chlorite et de sidérite où sont disséminées des oolithes constituées des mêmes minéraux. Certaines sections d'enveloppes n'offrent que de la chlorite; dans les autres le silicate est prédominant et forme toute la partie centrale, la sidérite se limitant à une zone périphérique qui peut être discontinue.

La chlorite corticale montre sa fine structure habituelle en écailles concentriques que nous avons déjà eu l'occasion de décrire [2]. Pour une même oolithe, la zone carbonatée périphérique présente une épaisseur variable selon les secteurs, avec une alternance continuelle de renflements et d'étranglements, tandis que la masse centrale de chlorite se rétrécit ou s'élargit. La démarcation des deux zones est donc faite d'invaginations répétées par où la sidérite pénètre dans des niveaux plus internes de l'oolithe et qui sont séparées par des saillies du silicate en direction de sa périphérie. En parvenant ainsi à une profondeur variable dans l'épaisseur de l'enveloppe, cette démarcation est indépendante de l'architecture habituelle des oolithes, en assises superposées de forme régulièrement ellipsoïdale, architecture observée ici dans les assises les plus internes de la masse chloriteuse. Mais le développement de cette zone périphérique de sidérite s'est accompli suivant un processus remarquable : en même temps qu'elle se substitue, en totalité ou en partie, aux écailles chloriteuses les plus externes, elle modifie la forme de celles qu'elle a partiellement ou complètement épargnées, puisque les assises silicatées épousent plus ou moins les contours de la démarcation avec le carbonate quand elles sont à proximité de celle-ci.

La réalité du remplacement est démontrée par les interruptions que la zone périphérique introduit dans la continuité des écailles de chlorite, qui, au voisinage de la démarcation, sont présentes dans certains secteurs et absentes dans d'autres. On doit admettre qu'originellement elles constituaient des assises continues et qu'elles ont été entamées par la sidérite. On doit aussi penser que, si celle-ci occupe toute la périphérie d'une section d'enveloppe, un certain nombre d'écailles successives ont été, dans le plan de la préparation, entièrement remplacées. En raison de la déformation concomitante des assises corticales, il n'est pas toujours aisé d'évaluer l'étendue exacte de la substitution, surtout si la démarcation est mollement ondulée; mais plus les sinus qui affectent cette dernière sont intenses et

plus la discontinuité des écailles est accusée : à la faveur de saillies ou d'invaginations brutales de la zone silicatée, ces écailles, fortement entaillées par la sidérite, butent de façon spectaculaire contre les parois de la convexité ou de la concavité ainsi formée. On peut avoir une idée approchée de l'amplitude de la substitution quand, par une brusque saillie à faible rayon de courbure, la chlorite s'étend jusqu'à la bordure de l'oolithe. Le remplacement est encore attesté par la présence, dans la zone périphérique, de feuillets silicatés, comme par les propriétés optiques de cette zone. Elle montre toujours une limpidité remarquable. Alors que la chlorite offre une extinction pratiquement progressive et continue, elle est faite de secteurs discontinus dont l'extinction s'effectue indépendamment de la croix noire qui affecte les écailles silicatées; ces secteurs ont, sur la bordure de l'oolithe, une extension variable mais généralement restreinte; par contre, ils englobent le plus souvent toute l'épaisseur de la zone périphérique. Ainsi, par opposition au silicate, la concentricité disparaît de la sidérite; en même temps elle prend une structure radiale dont les éléments s'implantent sur la bordure de l'oolithe pour se développer vers l'intérieur de celle-ci. On observe dans certains secteurs une extinction onduleuse et l'on y décèle même parfois une structure fibreuse.

Mais les écailles de chlorite ne sont pas aussi énergiquement entaillées par la zone de sidérite que les variations d'épaisseur affectées par elle pourraient le faire supposer : les écailles ou les portions d'écailles épargnées par le remplacement et voisines de la démarcation, s'infléchissent en fonction de ces variations. Elles présentent des sinus successifs qui correspondent aux ondulations de cette démarcation. Plus le rayon de courbure des ondulations est petit et plus les sinus sont intenses. Corrélativement les distances entre assises successives de chlorite varient avec l'épaisseur de la zone périphérique : dans les concavités qui les affectent, les écailles se resserrent et elles s'écartent les unes des autres dans les convexités. Plus les ondulations sont brutales et plus les variations d'épaisseur des assises corticales sont accentuées. Tout ceci montre que l'apparition de la zone carbonatée est à l'origine de l'altération de la forme ellipsoïdale régulière, habituelle aux assises corticales : l'intensité de leur déformation, fonction de l'intensité des variations d'épaisseur de cette zone, montre que, dans son développement, la sidérite périphérique a non seulement remplacé des écailles de chlorite mais a refoulé celles qui subsistaient. Cette relation est encore établie par l'absence de perturbation dans la forme extérieure des oolithes comme par l'atténuation progressive de la déformation à mesure qu'on pénètre dans des écailles plus internes. Tout se passe comme si, dans leurs effets, les deux phénomènes concurrents de substitution chimique et de déformation mécanique s'équilibraient mutuellement.

Au sommet de la couche, dans ce gisement d'Halouze, on retrouve, à la périphérie de nombreuses oolithes, une zone de sidérite présentant les mêmes caractères. Mais les enveloppes renferment souvent aussi, réparties

à différents niveaux de leur épaisseur, des auréoles de carbonate exactement semblables à celles que nous avons décrites à Saint-Rémy [2]. La comparaison de ces deux manières d'être — auréoles et zone périphérique — offre un grand intérêt. Si les auréoles présentent une certaine concentricité, celle-ci disparaît de la zone périphérique; tandis que la métasomatose qui a donné naissance aux auréoles ne perturbe jamais l'architecture géométrique des écailles restées chloriteuses, le remplacement dans la zone périphérique s'accompagne d'une déformation mécanique; enfin, par opposition à la sidérite des auréoles dont la teinte fortement brunâtre, en lame mince, est due à une diffusion cryptocristalline d'oligiste, le carbonate de la zone périphérique est toujours limpide : ceci semble correspondre à des conditions de genèse plus réductrices qui n'auraient pas permis la conservation, sous forme de pigment d'oxyde, d'une partie du fer ferrique du silicate. On est donc amené à penser que ces manières d'être, si dissemblables, de la sidérite, indiquent des origines différentes. Or les auréoles sont affectées elles aussi par la déformation mécanique due au développement de la sidérite périphérique : elles sont parfois même interrompues par elle, tout comme des écailles silicatées. Il faut donc admettre que la zone périphérique est postérieure aux auréoles. Il est remarquable qu'à la différence de celles-ci, qui peuvent être recoupées par une limite d'érosion du corps oolithique, cette zone se développe aussi bien le long d'une telle limite. L'existence même de déformations mécaniques de la structure corticale exige un milieu ayant suffisamment de cohésion pour qu'un déplacement des écailles puisse se faire en même temps que leur remplacement. Ceci conduit à considérer le développement d'une telle zone comme *postérieur à l'inclusion de l'oolithe dans le ciment* et comme relevant de la diagenèse proprement dite. On peut l'attribuer à un jeu mécanique entre oolithes et ciment, grâce auquel des solutions interstitielles ont pu, en cristallisant, devenir l'agent du déplacement des écailles comme de leur remplacement. Par opposition les auréoles brunâtres, témoignage d'une carbonatation qui n'a pu réduire, de façon énergique, le fer ferrique originellement présent dans le silicate, semblent le fait, ici comme à Saint-Rémy, d'une halmyrolyse. Cette conclusion s'accorde avec le caractère classiquement [3] plus réducteur du milieu de la diagenèse, tant par rapport au milieu où la matière des oolithes a pu évoluer, quand elles étaient encore à l'état libre, qu'à celui où s'est effectuée la précipitation primaire, en zonules successives, de la substance originelle de leurs enveloppes.

(*) Séance du 18 décembre 1961.
(1) G. Courty, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2237.
(2) G. Courty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 301.
(3) W. C. Krumbein et L. L. Sloss, *Stratigraphy and sedimentation*, p. 214-217.

*(Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.)*

OCÉANOGRAPHIE. — *Ripple marks croisées (rhomboïdes) et le problème général de fossilisation des rides.* Note (*) de M. **Nicolas Oulianoff**, présentée par M. Jacques Bourcart.

L'auteur estime que seules les vibrations séismiques sont véritablement capables de créer les ripple marks simples et croisées et assurer au maximum leur fossilisation dans les conditions des grands fonds marins.

Ma Note précédente ([1]) ainsi qu'une autre publication plus étendue ([2]) traitent du problème de la formation des rides (ripple marks) sur les *fonds océaniques* et proposent une hypothèse, étayée des expériences au laboratoire, selon laquelle ce sont les tremblements de terre qui réalisent ces structures particulières.

Il y a cependant lieu de compléter les arguments exposés dans cette Note ([1]) par deux autres raisons dont l'importance est évidente. J'entends : 1° le problème de *la formation des rides croisées* et 2° celui du processus de *la fossilisation des rides.*

La formation des rides croisées sur les plages s'explique aisément par l'effet de deux systèmes de vagues, le premier dépendant de l'action directe du vent et le second résultant de la réflexion des vagues par le rivage. La valeur de l'angle entre les deux systèmes de ripple marks dépend de la direction du vent et de la configuration du rivage ([3]), ([4]).

Les cours d'eau (rivières) parfaitement réguliers ne créent pas de rides croisées. Mais si la nappe d'eau est divisée, par un obstacle, en deux branches, ces dernières en se réunissant, en aval de l'obstacle, sous un certain angle, deviennent capables de créer deux systèmes de rides qui seraient en superposition croisée.

L'activité des vagues, créatrices des rides croisées, est limitée par des plages. En ce qui concerne les grandes profondeurs marines, on se tourne, habituellement, vers les courants sous-marins. Je renvoie à ma Note précédente ([1]) où est discuté le problème de la formation des rides simples sur les grands fonds marins. Il est évident que les courants constants qui balayent les fonds marins sont incompétents pour former les rides croisées, comme du reste, ils sont incapables, sauf probablement de rares exceptions, de créer les ripple marks simples ([1]). Je trouve utile de compléter ici la documentation relative au mouvement d'eau *sur les grands fonds marins* ([1]), ([2]) par quelques données nouvelles.

M. Jacques Piccard a eu la grande amabilité de me communiquer verbalement ses observations relatives aux courants, faites par lui, en qualité de pilote, lors des plongées du bathyscaphe « Trieste ». Parmi les 16 plongées en Méditerranée comprises entre 1000 et 3 700 m, plusieurs plongées (près de Capri à la profondeur de 1080, 1090 et 1080 m, et près de Ponza à la profondeur de 2 800, 3 200 et 3 000 m) ont montré *catégoriquement*

*l'absence de courant* tandis que le bathyscaphe restait sur place pendant 1 h ou même davantage. Il est également intéressant de noter que lors de la plongée (23 janvier 1960) à Guam dans le Pacifique à la profondeur de 10 906 m le bathyscaphe est resté immobile pendant 30 mn environ. L'absence totale de courant a été constatée au moyen d'appareils ultrasensibles. Dans son rapport sur les plongées effectuées en 1953-1957 est relaté, avec une photographie à l'appui, l'existence, au Sud de Ponza, à 2 800 m de profondeur, de ripple marks géantes (longueur d'onde, environ 2 m; hauteur, environ 50 cm) [5]. L'absence totale de courants en cet endroit est déjà mentionnée plus haut.

Revenons à la formation des ripple marks croisées sur les grands fonds marins. Vu que les courants continus ne sont pas compétents pour créer le croisement des rides, on se tourne vers les « courants de turbidité ». On considère que ces derniers seraient capables de former les rides croisées selon l'image décrite plus haut. Alors il se présente devant nous la question inévitable relative à la *conservation*, la « *fossilisation* » des ripple marks. Celles sur les plages se conservent fugitivement pendant l'accalmie entre deux gros temps. Mais la fossilisation n'est réalisable que dans le cas où les ripple marks sont recouvertes par une couche protectrice de sédiments; ce qui ne se réalise nullement sur les plages. Quant aux rides (simples ou croisées) formées par les courants, il ne faut pas oublier qu'elles ne sont pas immobiles, mais, au contraire, se trouvent continuellement en voie de *déplacement*, de *destruction* et de *régénération* successives [10], [11]. Un arrêt brusque du courant donné serait nécessaire pour que les ripple marks *puissent être conservées étant immobilisées*. Mais les arrêts brusques ne se réalisent pas dans la nature. Si, par contre, le courant s'affaiblit peu à peu, il détruit aussi peu à peu les rides construites par lui précédemment. J'ai pu examiner cette activité destructrice du courant au moyen de l'expérience au laboratoire.

L'hypothèse que je propose tourne les deux difficultés : 1° elle présente une explication simple du problème de la *formation* des rides et 2° fournit la raison pour laquelle les ripple marks peuvent être *conservées* et passer ensuite à l'*état fossile*.

Le premier problème a déjà été examiné dans mes Note précédentes [1], [2]. Je n'ai qu'à ajouter ici que par mes expériences au laboratoire imitant les chocs séismiques, j'ai pu réaliser les rides croisées sous divers angles (90°, 45°, etc.).Ces expériences donnant l'image cinétique du phénomène comme il se passe, selon toute évidence dans la nature : 1° les sédiments granulés se trouvent sur le fond marin calme (sans courant ou avec faible courant); 2° un choc séismique produit la vibration du fond sous-marin, tandis que la couche d'eau reste inerte, ce qui favorise la formation éventuelle des rides; 3° un nouveau calme, pendant lequel les rides restent conservées; 4° un nouveau choc séismique, venant d'un foyer situé autrement que le précédent, crée le second paquet de rides qui se superposent

sur les premières en les croisant sous un certain angle; 5° un nouveau calme s'établissant pour longtemps pendant lequel les ripple marks restent intactes tandis que les sédiments frais amenés par les voies normales (*sans brusquerie*) les couvrent peu à peu, les protègent et préparent leur passage à « l'*état fossilisé* ».

Quelques mots encore en résumant la présente Note, ainsi que quelques-unes de mes publications antérieures concernant les problèmes de sédimentologie ([6]), ([7]), ([8]), ([9]). Mon but a été de montrer que plusieurs problèmes de l'évolution des sédiments marins (*transport* vers les grandes profondeurs des bassins d'accumulation, *tassement*, *granoclassement*, isolement de *poches* particulièrement *aquifères*, *formation* de ripple marks simples ou croisées et leur *fossilisation*) que ces problèmes se présentent mieux éclaircis si l'on tient compte du fait que la croûte terrestre se trouve en vibration perpétuelle. Cette vibration n'est pas simple, mais présente souvent un complexe de vibrations produites simultanément par divers facteurs. L'amplitude, la fréquence des vibrations, l'orientation des rayons correspondants varient avec les paroxysmes séismiques s'abattant successivement sur la même aire de la surface de la Terre (y compris les fonds océaniques) ou, lors du même séisme, dans les zones de plus en plus écartées de l'épicentre. Mais je suis loin de l'idée d'attribuer uniquement aux vibrations de la croûte terrestre les raisons de tous les avatars par lesquels passent divers sédiments. Le complexe des facteurs qui sont en jeu dans la nature sont très variés. Les courants sous-marins participent, par places, à ce jeu. De même les courants de turbidité jouent leur rôle mais selon toute évidence d'une façon très localisée, sporadique et accidentelle. Il me semble toutefois que, logiquement, la première place quant à l'importance des effets produits, appartient à la séismicité, à la vibration de la croûte terrestre. Ce facteur est véritablement puissant, perpétuel et universel.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 507.

([2]) N. OULIANOFF, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 67, fasc. 9, Lausanne, 1961 et *Bull. des Lab. géol. etc.*, n° 130, Lausanne.

([3]) W. H. TWENHOFEL, *Principles of sedimentation*, 1950.

([4]) A. O. WOODFORD, *Amer. J. Sc.*, (5), 29, 1935, p. 518.

([5]) J. PICCARD, *Le bathyscaphe et les plongées du « Trieste »* 1953-1957, Lausanne, 1958.

([6]) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 313.

([7]) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2404.

([8]) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4410.

([9]) N. OULIANOFF, *Compaction, déplacement et granoclassement des sédiments. XXIst session Int. geol. Congr.*, Part X, 1960, p. 54.

([10]) L. J. TISON, *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, (II), 59, 1939, p. 41.

([11]) A. LOMBARD, *Géologie sédimentaire*, Paris, 1956.

(*Institut de Géologie, Lausanne, Suisse.*)

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la radioactivité artificielle de l'air et des précipitations.* Note (*) de M. **Hubert Garrigue**, transmise par M. Auguste Rousset.

La recrudescence de la radioactivité artificielle de l'atmosphère est observée au sol par les précipitations et en vol.

On poursuit ces recherches et pour les mesures de radioactivité, on a mis au point un nouveau dispositif intégrateur à compteurs, plus évolué que les précédents. Ce dispositif comporte en particulier un générateur de courant de haute tension stabilisée miniaturisé électromécanique, réglable jusqu'à 1000 V, fonctionnant sur deux piles sèches classiques ou indifféremment sur d'autres sources de courant, accumulateurs de 4 à 12 V, secteur alternatif de 110 à 240 V.

On a mesuré, comme précédemment ([1]), chaque mois, la radioactivité artificielle de la surface d'écoulement au sol, au sommet du Puy de Dôme (altitude : 1450 m), au même point choisi et dans les mêmes conditions. On a obtenu les résultats suivants :

*Radioactivité β de surface d'écoulement des précipitations.*
(Valeurs relatives en impulsions par minute sur compteur à fenêtre mince.)
Périodes non mesurées.

| 1960. | | | | 1961. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sept. | Oct. | Nov. | Déc. | Janv. à Sept. | Oct. | Nov. |
| 20 | 50 | 20 | 20 | 10 à 20 | 250 | 500 |

On a mesuré, également, la radioactivité artificielle des résidus de précipitations, au début de celles-ci; voici les résultats, exprimés de la même manière.

*Radioactivité β des résidus de* 1 litre *de début de précipitations.*

| Date. | Prélèvement. | Altitude (m). | Intensité (imp/mn). | Période. |
|---|---|---|---|---|
| 4 oct. 1961.......... | Pluie | 1450 | 100 | 6 jours |
| 6 » » .......... | » | » | 50 | 3 » |
| 18 » » .......... | Neige | 1450 | 500 | 4 » |
| 27 » » .......... | Pluie | 1450 | 600 | 6 » |
| 4 nov. 1961.......... | Neige | 800 | 400 | Sup. à 1 mois |
| 14 » » .......... | Neige | 1450 | 700 | 10 jours |
| 15 » » .......... | Givre | 1450 | 1250 | 13 » |
| 29 » » .......... | » | » | 1400 | 30 » |
| 6 déc. 1961.......... | Neige | 1450 | 1300 | Longue |

Les vols expérimentaux, suspendus d'août à octobre 1961, pour révision technique du matériel volant, ont repris à la date du 4 novembre. Une dizaine d'heures de vol ont pu être réalisés, à basse altitude, en plaine ou en montagne, au cours desquels on a prélevé les particules en suspension

dans l'atmosphère, par fixation sur des grilles réceptrices enduites d'adhésif siliconé, placées dans le vent relatif de l'aéronef ([1]). On a obtenu les résultats suivants :

*Radioactivité artificielle de grilles siliconées exposées en vol.*

| Date. | Durée du vol. | Altitude maximale (m). | Situation. | Activité (imp/mn). | Période. |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 nov. 1961 .......... | 2 h | 2 000 | Vent Nord | 50 | .. |
| 13 » » .......... | 1 h 10 mn | 2 500 | Vent Sud-Ouest (*) | 65 | Longue |
| 5 au 22 nov. 1961..... | Total des vols : 9 h 30 mn | 3 000 | Diverses | 300 | Sup. à 30 jours |

(*) Vol à l'avant d'un front de précipitation, sous le vent Sud-Ouest du massif du Sancy.

*Conclusions.* — En procédant au lavage de la grille ayant été exposée au cours de 9 h 30 mn de vol, au moyen de diluants appropriés, on a recueilli, dans une coupelle de 35 mm de diamètre, un résidu présentant une activité donnant 900 imp/mn, trois fois supérieure à la valeur directe de la grille mesurée dans les mêmes conditions avec le même compteur à fenêtre mince de 30 mm de diamètre.

Ce résultat, comparé aux mesures effectuées à la même époque sur les résidus de têtes de précipitations, permet de déduire que la « section équivalente » de ramassage des particules radioactives artificielles, pour les grilles, dans les conditions de ces vols, est très bonne, de l'ordre de quelques centimètres carrés (les grilles sont en forme de disque de 11 cm de diamètre). Ceci est contraire à la conclusion déjà formulée ([2]) et provient du fait que les particules captées, de grosse dimension, se fixent au point d'impact dans l'adhésif siliconé, autour des mailles de la grille.

La grande activité des résidus de précipitations, à partir du 18 octobre, met en évidence la « collision » de masses d'air de Nord-Est froides, avec des masses d'air humide d'Ouest. On peut se demander si la pollution radioactive n'a pas joué un rôle marquant dans le processus de ces précipitations.

La radioactivité artificielle maximale des givres, observée précédemment au sommet du Puy de Dôme, avait pour valeur, le 15 avril 1958 ([3]) : 750 imp/mn, soit $10^{-8}$ curies pour 1 litre, période : 3 mois.

La valeur maximale des dernières mesures, pour le givre également, est, le 29 novembre 1961 : 1450 imp/mn, soit $1{,}9.10^{-8}$ curie pour 1 litre, période : 1 mois.

Enfin, il faut remarquer que l'eau de citerne d'alimentation de l'Observatoire du sommet du Puy de Dôme présente à nouveau une activité $\beta$ mesurable, d'une valeur de l'ordre du tiers des valeurs détectées en avril 1958 ([3]).

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1645.
([2]) *Conférence au Palais de la Découverte*, série A, n° 229, juin 1957, p. 17.
([3]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3089.

(*Observatoire du Sommet du Puy-de-Dôme, Orcines, Puy-de-Dôme.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Légumineuses. Développement de l'embryon chez le* Biserrula Pelecinus *L.* Note (*) de M^lle^ **Marie-José Goursat**, présentée par M. René Souèges.

L'étude embryogénique du *Biserrula Pelecinus* L. confirme l'hétérogénéité de la tribu des Galégées. L'espèce se rattache, en effet, au mégarchétype VI et doit être classé dans le cinquième groupe de la classification périodique auquel correspondait jusqu'ici une case encore inoccupée.

Les Galégées ne forment pas un groupe embryogénétiquement homogène. Si la plupart de celles qui ont été étudiées à ce jour : *Cyamopsis psoraliodes* DC. ([1]), *Sesbania grandiflora* Poir. ([2]), *Colutea arborescens* L. ([3]), *Astragalus Glycyphyllos* L. ([4]), *Glycyrrhiza fœtida* Desf. ([5]) appartiennent au deuxième groupe de la première période où elles se rattachent au mégarchétype VI, on peut remarquer, d'une part, que le *Psoralea bituminosa* L. ([6]), bien qu'appartenant aussi à la première période et au deuxième groupe, est du deuxième mégarchétype, et, d'autre part, que le *Galega officinalis* L. ([7]) se range dans la deuxième période. Les tétrades première et seconde de cette dernière espèce sont en $C_2$ et correspondent au quatrième mégarchétype. Il nous a paru intéressant de nous attacher à l'étude d'une autre Galégée, le *Biserrula Pelecinus* L qui diffère beaucoup des Galégées en général par la forme de son fruit. Il est également très différent des *Astragalus* qui font partie de la même sous-tribu des Astragalinées, ([8]) et ([9]), grâce à la gousse aplatie et bordée de dents.

Cette divergence correspond peut-être à un développement particulier de l'embryon.

Dans le proembryon bicellulaire (*fig.* 1), la cellule apicale se diviserait tout d'abord (*fig.* 2). Elle prend une paroi toujours transversale, mais plus ou moins inclinée ou légèrement incurvée en forme de verre de montre (*fig.* 3 à 7). La bipartition de la cellule *cb* se fait horizontalement (*fig.* 3, 4 et 5), moins souvent de façon longitudinale (*fig.* 6). La tétrade *première* est en $C_1$ dans ce dernier cas et dans le cas le plus général en $C_2$. Les deux cellules, filles de *ca*, *cc* et *cd*, vont se diviser à leur tour; *cd* se cloisonne verticalement, puis, prenant de l'avance sur *cc*, se segmente transversalement. Pendant ce temps, il se produit une division oblique de *cc* (*fig.* 9, 10 et 11). On a donc le plus fréquemment deux cellules en *cc* et quatre en *cd*. La *deuxième* tétrade est ainsi de la catégorie $B_1$, ce qui permet de faire entrer le *Biserrula Pelecinus* L. dans le cinquième groupe de la première période. A cet âge, la différenciation entre *cd* et *cb* est peu marquée; elle demeure longtemps indistincte. Les mêmes difficultés ont été rencontrées chez une Hédysarée, le *Coronilla minima* L. ([10]), et, dans

le domaine des Astragalinées, chez l'*Astragalus Glycyphyllos* ([4]). Il est certain cependant que les cellules issues de *cb* donnent naissance au suspenseur.

Par cloisonnement oblique de *cc* (*fig.* 12 à 15), il se constitue une cellule épiphysaire évidente, *e*. Les cellules sous-jacentes forment la partie cotylée *sensu stricto*. Le blastomère *cd* se cloisonne verticalement, puis, par formation plus ou moins précoce de parois transversales, il se différencie deux assises nouvelles : l'une, supérieure, correspond à l'axe hypocotylé (*ph*) et l'autre, inférieure, à la partie hypophysaire, *h* (*fig.* 16 et 17).

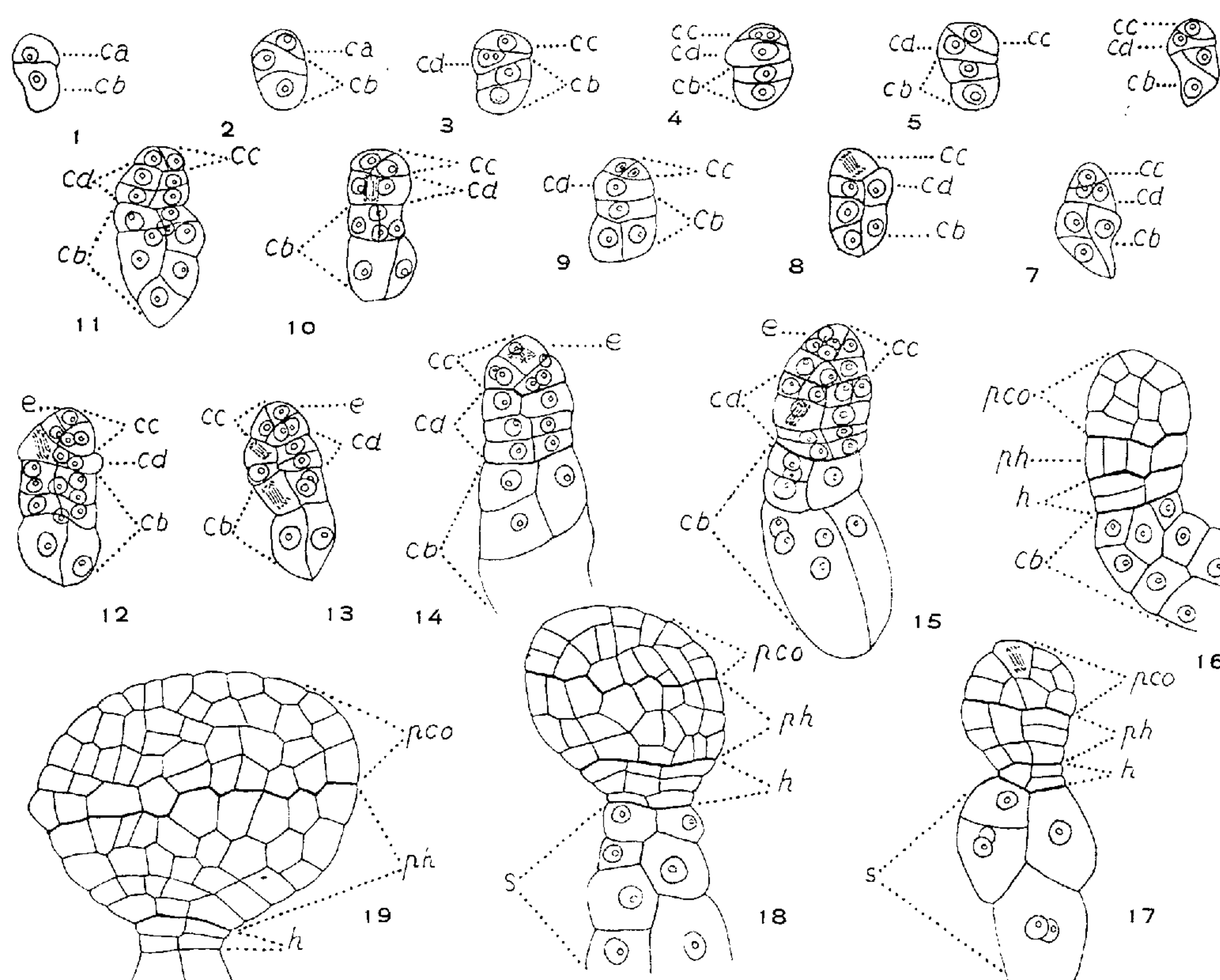



Fig. 1 à 19. — *Biserrula Pelecinus* L.-Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca*; *e*, épiphyse; *pco*, partie cotylée; *ph*, partie hypocotylée; *h*, assise génératrice du groupe hypophysaire; *s*, suspenseur. (G × 415.)

On voit donc que le développement du *Biserrula Pelecinus* L. est différent non seulement de celui des autres Galégées, mais aussi des autres Papilionacées, puisque dans la première période on ne connaissait aucune espèce de cette famille présentant une tétrade première en C. Le *Biserrula* est d'ailleurs le premier genre à occuper la case du cinquième groupe correspondant au mégarchétype VI dans la classification embryogénique.

A ce sujet, il est bon de rappeler que, dans cette classification, peuvent

trouver place toutes les espèces nouvellement examinées au point de vue embryogénique, que toutes possibilités sont prévues quant à la case qu'elles doivent y occuper. Comme le fait encore remarquer R. Souèges (11), « les périodes successives qu'elle comporte s'enchaînent de leur nombre est *largement ouvert sur l'infini*, de sorte que le système ne représente pas seulement ce qui s'est produit dans le passé, mais prédétermine également ce qui pourra se passer ultérieurement ».

(*) Séance du 18 décembre 1961.
(1) A. Rau, *Phytomorphology*, 4, 1954, p. 418.
(2) A. Rau, *Phytomorphology*, 1, 1951, p. 80.
(3) P. Crété, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 176.
(4) P. Crété, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1009.
(5) Mme M. Veillet-Bartoszewska, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 103, 1956, p. 439.
(6) R. Souèges, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 429.
(7) R. Souèges, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1540.
(8) P. Taubert, *Die natürlichen Pfanzenfamilien*, Leipzig, 3, n° 3, 1894, p. 307.
(9) Bentham et Hooker, *Genera Plantarum*, Londres, 1, 1862, p. 507.
(10) R. Souèges, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1254.
(11) R. Souèges, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3906.

(*Laboratoire de Botanique Générale, Faculté de Pharmacie. Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques aspects de l'exsorption radicale chez les plantules de* Soja Hispida. Note (*) de MM. **Claude Gabet** et **René Heller**, présentée par M. Raoul Combes.

Étude effectuée sur les composés du phosphore émis par les racines de plantules de Soja. Les résultats obtenus suggèrent que si l'exsorption est pour une large part un phénomène passif, assimilable à une exodiffusion, elle relève en partie de processus physiologiques, au même titre que l'absorption, bien qu'à un moindre degré.

Alors que l'absorption par les racines a fait l'objet d'innombrables travaux, le phénomène inverse, qu'on peut nommer *exsorption* [plutôt que désorption ([1]), antonyme d'adsorption] ne retient l'attention des chercheurs que depuis peu d'années ([2]), ([3]). Pour la plupart d'entre eux d'ailleurs ([4]) elle ne correspond qu'à la première phase, passive et réversible, de l'absorption et n'intéresse que « l'espace libre » ([5]), ([6]). Bien que son caractère plus ou moins actif ait été établi pour des Algues ([7]) ou des cellules spéciales comme les glandes salifères des feuilles de quelques halophytes ([8]), l'idée d'une exsorption active dans le cas des racines ne fut que très rarement avancée ([8]).

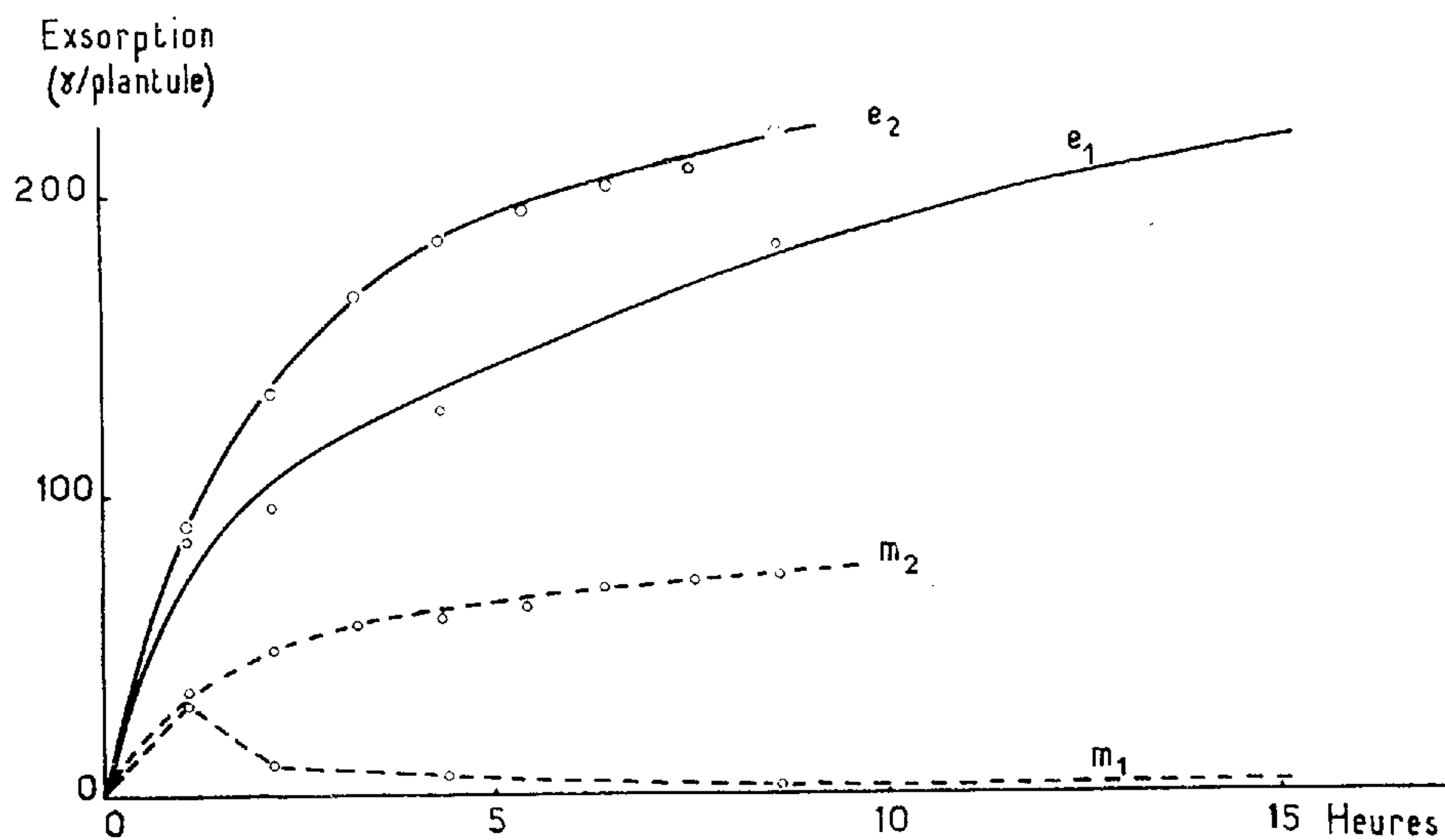



Fig. 1.

$e_1$, masses exsorbées dans l'eau pure; $m_1$, dans un milieu nutritif sans phosphore; $e_2$ et $m_2$, même signification, mais avec renouvellements du liquide d'exsorption toutes les heures.

Nos observations sont relatives à des plantules entières de *Soja Hispida*, âgées d'environ trois semaines, cultivées sur solution de Hewitt ([9]), en tubes, avec support de papier-filtre ([10]) et recevant soit par les racines, soit par une feuille (celle-ci flottant alors sur une solution à pH 3,5 conte-

nant 1 % de glycérine) des ions phosphoriques éventuellement marqués (20 mc/l pour la feuille, 0,05 mc/l pour les racines, plus sensibles aux radiations).

L'exsorption avait lieu dans des tubes analogues aux tubes de culture, en présence d'environ 40 ml d'eau distillée ou d'autre milieu, les racines restant attachées aux plantules et ayant été préalablement rincées deux fois quelques secondes sous un filet d'eau distillée. Le phosphore exsorbé était dosé soit par voie chimique [phosphore minéral ([11])], soit par comptage radioactif (phosphore total d'origine exogène).

Les résultats suivants furent enregistrés.

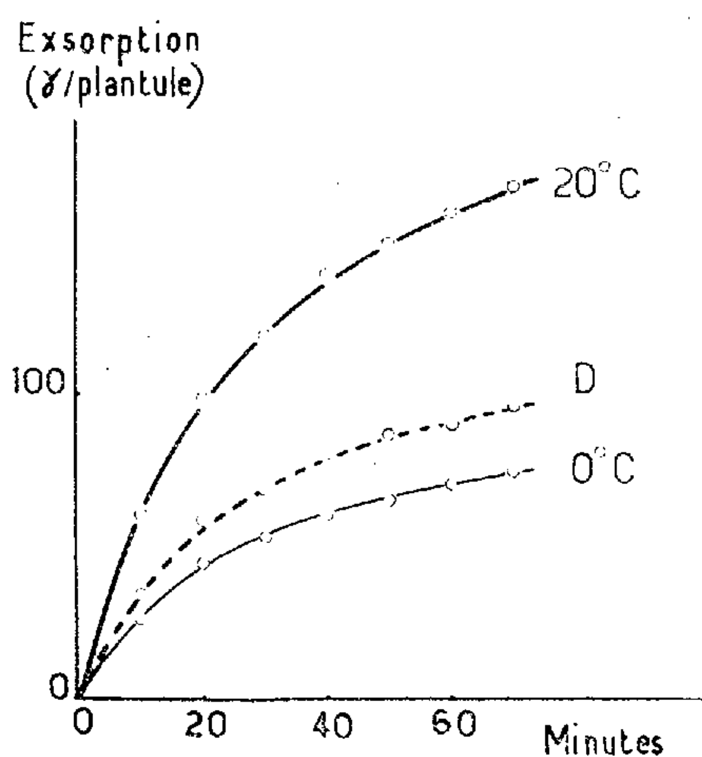



Fig. 2.

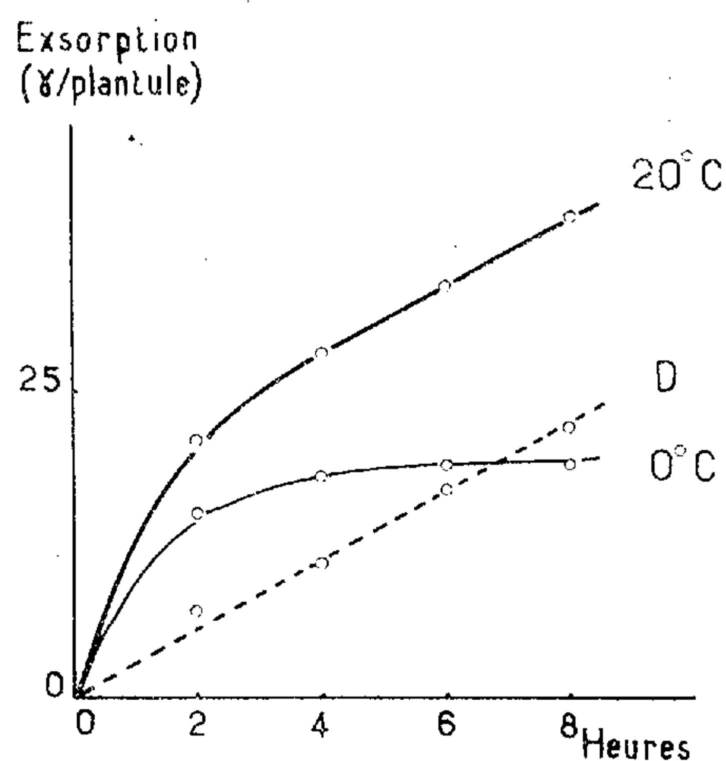



Fig. 3.

Fig. 2. — Milieu d'exsorption : eau pure.
Fig. 3. — Milieu d'exsorption : solution nutritive sans phosphore.

1° La masse décelée dans le liquide d'exsorption (exsorption brute) augmente régulièrement avec le temps, jusqu'à une certaine limite, lorsque l'exsorption a lieu dans l'eau pure (*fig.* 1, courbe $e_1$), alors que dans un milieu nutritif sans phosphore (courbe $m_1$) elle rediminue après quelques heures, ce qui est l'indice d'une réabsorption. Si l'on veut étudier l'exsorption proprement dite, il est nécessaire de réduire la réabsorption, en pratiquant des renouvellements de milieu suffisamment fréquents (toutes les heures ou toutes les dizaines de minutes).

2° On constate alors (*fig.* 1, courbes $e_2$ et $m_2$) que l'exsorption, au contraire de la réabsorption, est plus forte dans l'eau distillée que dans une solution nutritive sans phosphore. La présence d'ions phosphoriques dans cette solution stimule encore davantage l'exsorption (dosée nécessairement par la méthode radioactive), sans doute par suite de phénomènes d'échanges.

3° L'exsorption est sensible à la température; elle est nettement plus élevée à 20°C qu'au voisinage de 0°C (*fig.* 2 et 3), la différence (D) traduisant la partie active de l'exsorption.

4° Les ions $Ca^{++}$ [sous forme de $(NO_3)_2Ca$, $NO_3Na$ étant sans effet] diminuent l'exsorption à 20°C, la diminution persistant plusieurs dizaines de minutes après transfert sur milieu sans calcium; ils sont sans effet à 0°C. Le KCN (1 mM/l) n'influe pas sur l'exsorption, du moins pendant la première heure, mais le DNP (0,05 mM/l) la stimule (180 μg par plantule au lieu de 138 en 50 mn) à 20°C.

5° L'exsorption peut s'effectuer à partir du phosphore absorbé par voie foliaire [ce qui confirme les résultats d'Emmert ([12])] avec un maximum d'intensité 2 h après le début de l'alimentation.

6° On peut parfois mettre en évidence dans le liquide d'exsorption du phosphore organique (fractionnement à l'alcool isobutylique).

Nous constatons donc que l'exsorption présente quelques caractères qui permettent de l'assimiler en partie aux phénomènes physiques de la diffusion et des échanges d'ions : valeur plus élevée dans l'eau pure que dans une solution saline, stimulation par la présence d'ions phosphoriques dans le liquide d'exsorption. Mais par ailleurs elle offre de nombreuses particularités qui impliquent des mécanismes physiologiques : sensibilité à la température, effet dépressif du calcium, action stimulante du DNP. Enfin nous constatons qu'elle peut se produire à partir d'ions phosphoriques provenant de régions très lointaines de la plante (alimentation par voie foliaire) et porter sur du phosphore déjà transformé en une forme organique.

Au total, au moins lorsqu'il s'agit d'une plantule entière et non de racines excisées, la théorie, maintenant classique, de « l'espace libre », n'est valable qu'en première approximation, et l'exsorption paraît pour une part un phénomène physiologique, au même titre que l'absorption, bien qu'à un moindre degré.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) L. Shealthiel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 507.
([2]) G. Stenlid, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer, Berlin, 4, 1958, p. 630.
([3]) G. G. Laties, *Annual Rev. Plant Physiol.*, 10, 1959, p. 97.
([4]) E. Epstein, *Annual Rev. Plant Physiol.*, 7, 1956, p. 1-24.
([5]) A. B. Hope et P. G. Stevens, *Austral. J. Sci. Res.*, B 5, 1952, p. 335-343.
([6]) G. W. Butler, *Physiol. Plantarum*, 6, 1953, p. 617-635.
([7]) F. C. Steward et J. F. Sutcliffe, *Plant Physiology*, Acad. Press. New-York, 2, 1959, p. 441.
([8]) R. J. Helder, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer, Berlin, 2, 1956, p. 468.
([9]) E. J. Hewitt, *Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition*, p. 189. Commonwealth agricultural Bureau, 1952.
([10]) R. Heller, *Thèse*, Paris, 1953 et *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 14, p. 36.
([11]) G. Ducet et G. Vandewalle, *Ann. Physiol. Veg.*, 2, 1959, p. 199.
([12]) F. H. Emmert, *Plant Physiology*, 34, 1959, p. 449-454.

*(Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne.)*

ENTOMOLOGIE. — *Nouvelles observations sur le déterminisme de l'envol du Hanneton commun* (Melolontha melolontha *Linné*) (Coléopt. Scarabeidæ). Note (*) de MM. **Albert Couturier** et **Francis Antoine**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En plein air, le Hanneton commun *Melolontha melolontha* Linné manifeste un rythme d'activité nycthéméral se traduisant par des envols au cours de la matinée et surtout peu après le coucher du Soleil; le reste du temps les Insectes restent calmes.

Les envols se produisent quand même au crépuscule si les Hannetons reçoivent de la lumière naturelle diffusée à travers plusieurs épaisseurs de papier calque translucide blanc. Ces écrans possèdent la propriété de dépolariser totalement la lumière et de réduire plus ou moins son intensité selon le nombre de feuilles interposées entre le ciel et les Insectes (une dizaine de papier-calque retient 90 % de la lumière incidente).

Malgré ces modifications importantes, les individus en observation présentent une aussi grande activité que les témoins qui voient directement le ciel. Les stimulus sont encore perçus, ils ne doivent donc pas être recherchés dans les variations de la polarisation de la lumière naturelle, mais plutôt dans les autres changements en intensité et en qualité de cette lumière dont les transformations multiples au cours du crépuscule peuvent être considérées comme ayant conservé à peu près la même valeur relative. Dans ces conditions, les stimulus, même réduits au dixième, se montrent encore suffisants pour déterminer les envols.

Par contre, dans cette même enceinte à papier diffusant, les Hannetons ne cherchent plus à prendre le départ s'ils reçoivent, en outre, un flux lumineux artificiel dirigé dans le même sens que celui émis par le ciel et tel que l'éclairement résultant auprès des Insectes en cages ne descende pas au-dessous de 10 lx lorsque la nuit est venue. Un flux lumineux, dirigé en sens inverse de la lumière naturelle, trouble aussi le comportement si son intensité propre dépasse 10 lx auprès des cages.

Les quelques radiations ultraviolettes fournies par la source lumineuse suffisent peut-être à prolonger la vision par apposition [1] avec laquelle l'Insecte ne pourrait pas ressentir les variations de faible intensité; à moins que d'autres longueurs d'ondes, maintenues artificiellement à un taux constant, masquent les phénomènes optiques complexes du crépuscule naturel. L'absence d'activité résulte soit de l'impossibilité de percevoir les stimuli, soit d'une inhibition.

En lumière artificielle faible (6 lx), maintenue constante, le rythme nycthéméral est supprimé. Enfin, lors d'une alternance rappelant le jour et la nuit, avec un crépuscule artificiel, on n'observe aucun envol provoqué par les variations de l'intensité de la lumière [2], contrairement à ce qui se passe chez d'autres *Melolonthidæ* [3].

L'étude systématique de l'influence de lumières monochromatiques a été poursuivie avec des filtres sélectifs permettant de balayer successivement tout le spectre visible de l'ultraviolet au rouge.

Les *Melolontha* sont groupés par 10 dans une petite cage, ils reçoivent un faisceau faiblement divergent fournissant un flux lumineux dont l'énergie est ramenée aux mêmes valeurs de 30 et 50 erg/cm²/s (⁷) pour chaque

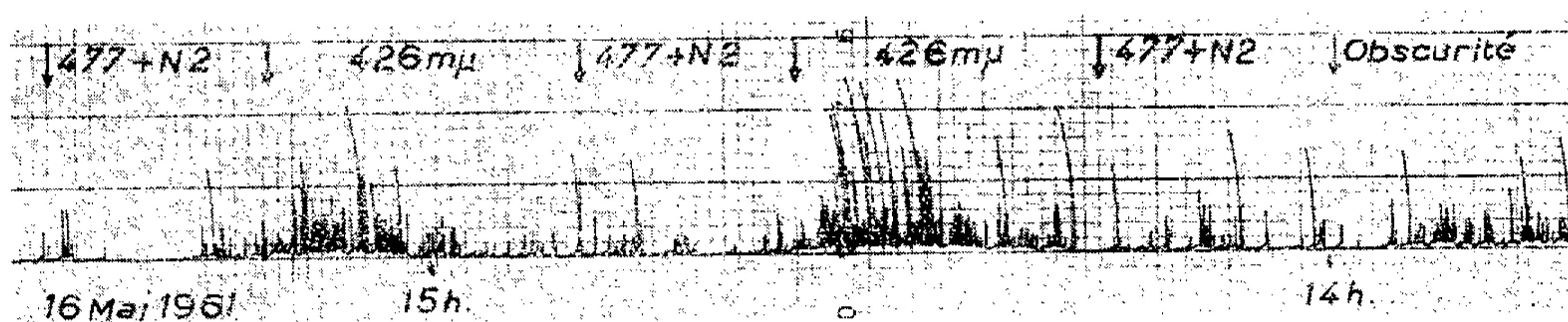



Fig. 1.
Effets antagonistes du violet extrême (426 ± 6 mμ) et du bleu (477 ± 6 mμ) à l'égard du Hanneton commun (*Melolontha melolontha* ♂).

filtre. L'activité des Insectes est recueillie par un capteur électroacoustique et transmise à un galvanomètre inscripteur selon un dispositif déjà décrit [2].

Le violet extrême (426 ± 6 mμ) provoque une activité intense des Hannetons avec envols vers la source lumineuse, cette manifestation s'arrête rapidement si les Insectes sont exposés au bleu (477 ± 6 mμ) qui possède un pouvoir d'inhibition très poussé. Le bleu violet (460 ± 5 mμ) freine aussi, mais moins rapidement. Le violet (445 ± 6 mμ) détermine encore chez certains individus une forte activité avec envols; dans ce cas, les longueurs d'onde de 460 mμ sont sans effet sur eux, mais le bleu (477 mμ) se montre toujours un inhibiteur puissant.

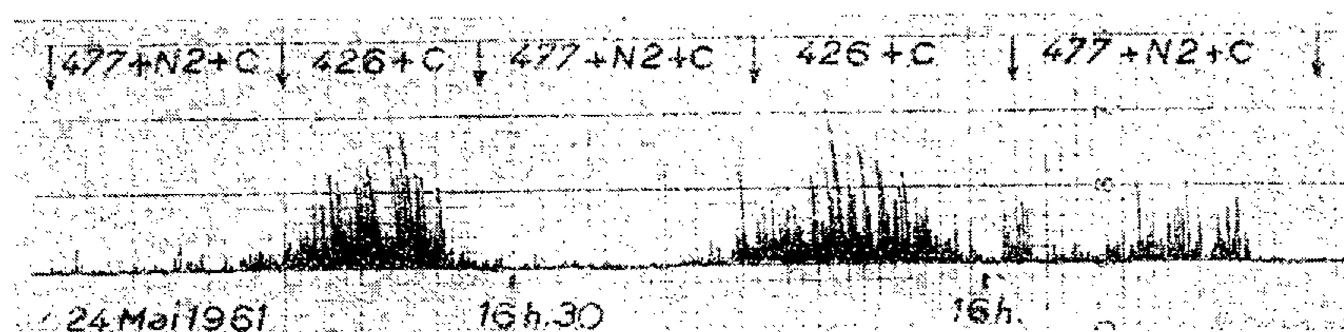



Fig. 2.
N 2, filtre neutre adjoint à un filtre coloré en vue de compenser l'énergie des flux transmis;
C, filtre diffusant en papier calque.

Les autres longueurs d'onde ne présentent pas d'effets appréciables aux énergies étudiées.

L'énergie utilisée est très faible, la plus grande valeur (50 erg/cm²/s) correspond approximativement à la 150ᵉ partie du flux énergétique total de la lumière naturelle du jour (rayonnement solaire direct et rayonnement

diffusé par le ciel) arrivant au sol par ciel pur un peu avant le coucher du soleil (hauteur 15° au-dessus de l'horizon) en considérant seulement une bande étroite de 10 mμ de large dans la gamme du jaune où le flux est le plus dense ([4]), ([5]).

La photo-inhibition du bleu explique certains aspects du comportement du Hanneton commun. En effet, en plein air, nous avons déjà signalé que « il est fréquent de voir s'arrêter les passages dès que le soleil est masqué par un nuage, le phénomène s'observe aussi en forêt, où l'activité cesse presque complètement, même s'il y a encore beaucoup de ciel bleu visible. Dans les essais les Insectes s'immobilisent, il en est de même s'ils sont placés à l'ombre » [([6]) p. 314]. Autrement dit, *en absence de l'effet stimulant du soleil, le bleu du ciel arrête l'activité des Insectes.*

Dans l'après-midi, l'action prolongée du bleu s'ajoute à celle d'autres facteurs non encore bien définis et détermine un arrêt total de l'activité; le calme se maintient jusqu'à la tombée de la nuit. Les envols se manifestent à nouveau brusquement lorsque le soleil a disparu de l'horizon depuis quelque temps et lorsque le flux le plus dense de la lumière émise par le le ciel passe insensiblement du bleu au violet tout en diminuant rapidement d'intensité [(4), *fig.* 6].

Lorsque le ciel est entièrement couvert de nuages, ceux-ci sont gris ou d'un blanc brillant, le soleil n'est pas visible et il n'y a pas d'activité le matin; au crépuscule les vols sont moins nombreux probablement à cause de l'affaiblissement des stimuli.

L'activité de *M. melolontha* est liée étroitement à la nature des radiations lumineuses perçues : les modifications de la composition de la lumière naturelle au cours de la journée déterminent le rythme nycthéméral de l'insecte, en particulier au moment du crépuscule.

Le violet extrême (426 ± 13 mμ) présente des propriétés photocinétiques vis-à-vis du Hanneton et il détermine des envols, ceux-ci sont arrêtés par le bleu du ciel (477 ± 13 mμ) qui exerce une action photo-inhibitrice poussée. Cette *sensibilité différentielle du Hanneton commun pour le bleu et le violet*, où des longueurs d'ondes éloignées seulement de 50 mμ présentent des effets antagonistes, est à rapprocher du mécanisme fondamental du photopériodisme où l'action du rouge clair (630 mμ) est effacée complètement par le rouge sombre (720 mμ).

(*) Séance du 18 décembre 1961.
([1]) E. MERKER, *Zoolog. Jahrb.*, 46, 1929, p. 297-374.
([2]) A. COUTURIER, F. ANTOINE et A.-J. ANDRIEU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 190.
([3]) W. G. EVANS et G. G. GYRISCO, *Ecology*, 39, n° 4, 1958, p. 761-763.
([4]) R. DOGNIAUX, *Inst. Royal Météor. Belgique, Contribution*, 18, 1954.
([5]) C. COSTES, *Ann. Physiol. Végét.*, 3, 1960, p. 175-229.
([6]) A. COUTURIER et P. ROBERT, *Ann. Epiphyties*, 1958, p. 257-329.
([7]) Mesures effectuées au Laboratoire de Psychologie animale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

(*Institut National de la Recherche agronomique, Station de Zoologie agricole, Colmar.*)

PROTISTOLOGIE. — *Un nouveau Cilié trichostome :* Kalometopia perronnei *n. g.*, *n. sp.* Note (*) de Mlle **Marlène Bramy**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Un Cilié trichostome apparemment nouveau, appartenant à la famille des Colpodidæ, a été trouvé [1] dans les touffes de *Dicranum scoparium* développées sous bois sur le talus humide bordant une mare du plateau de la Madeleine, au-dessus de Chevreuse.

Observé dans l'eau d'imbibition de cette mousse, ce Cilié se distinguait aussitôt des Colpodes qui l'accompagnaient, par sa taille, sa forme et son comportement; ses particularités morphologiques, accusées par le remarquable développement de l'aire frontale, conduisent à créer pour lui le genre nouveau *Kalometopia*, et l'espèce *K. perronnei* [15].

*K. perronnei* mesure environ 250 μ de long sur 90 μ de large; vu par la face ventrale, ou plus exactement orale (*fig.*), son contour est approximativement elliptique; la bouche s'ouvre vers le milieu de cette face, en position sub-équatoriale; la moitié postérieure du corps, épaisse et sphéroïde, est généralement remplie par les ingesta; la moitié antérieure, amincie, s'étale en un vaste péristome cilié conchoïde, *P*. La vacuole pulsatile est située postérieurement vers la gauche du péristome.

L'Infusoire nage vigoureusement suivant un trajet hélicoïde, le péristome ouvert en avant; s'il arrive au contact d'une surface solide, il peut y adhérer quelques instants, la conque péristomienne formant ventouse. L'énergique activité de la ciliature péristomienne assure à la fois la motion du Cilié et l'aspiration des proies, constituées par d'autres Infusoires. Comme d'autres Colpodidæ, *K. perronnei* s'enkyste pour se diviser; il peut former des kystes de protection, pourvus d'une paroi verruqueuse.

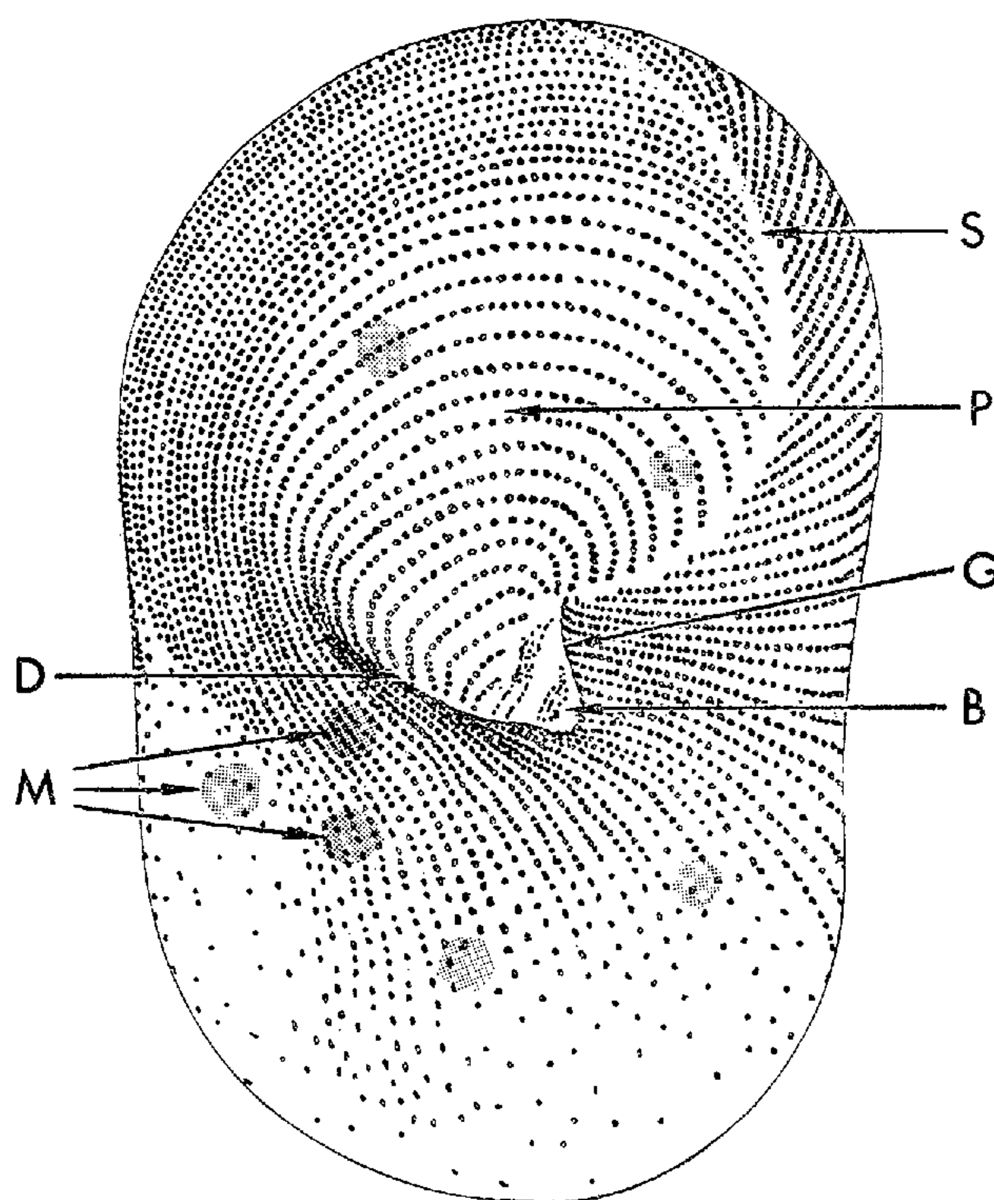
Chez *K. perronnei*, comme chez les autres Colpodidæ [Taylor et Garnjobst [11]; Fauré-Fremiet [4], [5], [6], [7], [8]; Tuffrau [12], [13], [14]; Stout [10]], la disposition de la ciliature résulte de la croissance allométrique des cinéties dorsales et ventrales, et de la torsion accentuée qui les courbe en spirales, montant de gauche à droite vers le pôle antérieur (*fig.*). Ces deux processus entraînent le déplacement et l'allongement de la zone polaire apicale, incurvée en une longue suture préorale, *S*, sur le côté gauche de la conchoïde péristomienne.

Un peu plus de 70 cinéties joignent le pôle antapical (situé postérieurement sur la face dorsale) et la ligne polaire apicale, *S*.

L'invagination buccale, *B*, occupe, comme il a été dit, à peu près le milieu de la face ventrale, ou plus exactement orale, du Cilié; largement ouverte antérieurement, cette invagination, est bordée par une lèvre gauche, *G*, d'orientation sensiblement axiale, et par une lèvre droite, *D*, oblique. Une vingtaine de cinéties contournent, à partir du pôle antapical,

le côté gauche du Cilié et convergent obliquement et transversalement vers la lèvre buccale gauche autour de laquelle elles se replient en s'invaginant sur la paroi interne pour y donner le champ ciliaire buccal gauche.

Les cinéties qui remontent sur la face orale immédiatement à droite des précédentes, atteignent très obliquement, au nombre d'une vingtaine, la lèvre buccale droite, s'infléchissent autour de celles-ci puis s'incurvent sur le fond de la conque péristomienne, *P*, d'abord vers le fond de la cavité buccale, où elles donnent un champ ciliaire droit, puis en une suite de




*Kalometopia perronnei* : infraciliature de la face ventrale, dessinée d'après une imprégnation à l'argent. *B*, invagination buccale; *P*, péristome conchoïde; *G*, lèvre péristomienne gauche; *D*, lèvre péristomienne droite; *S*, suture préorale; *O*, bourrelet latéro-antérieur; *M*, macronucleus fragmenté.

larges courbes semi-circulaires concentriques terminées au niveau de la suture préorale, *S*. Plus encore vers la droite, d'autres cinéties s'élèvent sous une faible obliquité, puis se rapprochent les unes des autres et se resserrent tout au long d'une sorte de bourrelet, *O*, délimitant les bords droit et antérieur du péristome conchoïde avant de se terminer sur l'extrémité gauche de la suture préorale.

Le macronucleus est fragmenté en plusieurs masses sphériques, *M*, accompagnées de quelques micronuclei. La division s'effectue sous un kyste.

La disposition ciliaire qui caractérise les Colpodidæ admet différents modes de réalisation.

Chez les espèces du genre *Tillina* Gruber, on note, avec une forte torsion du corps, un approfondissement du péristome, lequel s'accentue fortement chez les espèces macrophages du genre *Bresslaua* Kahl ([9]). Les espèces du genre *Bryophrya* Kahl, par contre, montrent un élargissement de l'aire péristomienne, et ce caractère est exagéré à l'extrême chez *Kalometopia perronnei*. La ciliature ventrale de *Bryophrya* sp. figurée par Stout ([10]) est intéressante, car il suffirait d'accentuer l'accroissement hypertélique des cinéties du côté droit, sans modifier les dimensions du corps, pour les recourber largement, étaler l'aire péristomienne, allonger la suture préorale et refouler postérieurement les extrémités apicales des cinéties latéro-dorsales. Le type *Kalometopia* serait ainsi réalisé.

*K. perronnei* pourrait donc être décrit comme une espèce du genre *Bryophrya*; mais les différences structurales qui séparent, en les caractérisant, les genres *Colpoda*, *Bryophrya* et *Tillina*, ou *Tillina* et *Bresslaua*, sont du même ordre d'importance que celles qui séparent les deux genres *Bryophrya* et *Kalometopia*; la création de ce dernier, dans l'ensemble très homogène de la famille des Colpodidæ, paraît dès lors justifiée.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) M. BRAMY, *La faune infusorienne des Mousses, Diplôme Études Sup. Sciences Nat.*, Paris, 1961.

(2) J. O. CORLISS, *System. Zool.*, 5, 1956, p. 68-91.

(3) J. O. CORLISS, *The Ciliated Protozoa*, Pergamon Press, 1961.

(4) E. FAURÉ-FREMIET, *Bull. Soc. Zool. France*, 75, 1950, p. 109-122.

(5) E. FAURÉ-FREMIET, *Anais Acad. Brasil. Ciencias*, 22, 1950, p. 257-261.

(6) E. FAURÉ-FREMIET, *Annual Review Microbiol.*, 7, 1953, p. 1-18.

(7) E. FAURÉ-FREMIET, *J. Protozool.*, 2, 1954, p. 54-58.

(8) E. FAURÉ-FREMIET et M. TUFFRAU, *Hydrobiologia*, 7, 1955, p. 210-218.

(9) KAHL, *Wimpertiere oder Ciliata*, in *Tierwelt Deutschland*, Iena, 1935.

(10) J.-D. STOUT, *J. Protozool.*, 7, 1960, p. 26-35.

(11) C. V. TAYLOR et L. GARNJOBST, *Arch. Protistenk.*, 92, 1939, p. 73-90.

(12) M. TUFFRAU, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2116.

(13) M. TUFFRAU, *Proc. Soc. Protozool.*, 3, 1952, p. 10.

(14) M. TUFFRAU, *Bull. Biol. France-Belgique*, 86, 1952, p. 309-320.

(15) Cette espèce est dédiée à M. l'Ingénieur G. Perronne, propriétaire du biotope exploré.

(*Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Évolution cyclique de la neurosécrétion de l'organe* X *des Carididés au cours de l'intermue.* Note (*) de MM. **Pierre Drach** et **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Contrairement à l'évolution des autres groupes protocéphaliques de cellules neurosécrétrices, la neurosécrétion de la *pars ganglionaris* de l'organe X varie de façon synchrone dans les différents péricaryones; le cycle sécrétoire comporte, par intermue, l'alternance de deux minimums et de deux maximums.

Des cellules neurosécrétrices ont été décrites à plusieurs reprises dans le protocerebron des Crustacés Décapodes. Un groupe important par ses connexions et sa signification fonctionnelle ([1]), ([2]) siège dans l'écorce cellulaire qui entoure la *medulla terminalis* : l'usage a prévalu de le désigner sous le nom de *pars ganglionaris X-organi* ([3]), ([4]). Les axones issus de ces péricaryones se rendent à la glande du sinus. D'autres cellules neurosécrétrices, isolées ou groupées en amas, existent dans la couche cellulaire périphérique des centres optiques primaires.

La *pars ganglionaris* de l'organe X n'a été étudiée, par les méthodes histologiques, que d'un point de vue statique. Un travail de Pyle ([5]) apporte quelques précisions sur le développement postembryonnaire des glandes endocrines protocéphaliques chez des Astacoures et des Palinoures; mais, les cellules neurosécrétrices protocéphaliques, inconnues à cette époque, ne pouvaient être envisagées. Or, l'étude des glandes endocrines protocéphaliques des Carididés au cours de l'intermue nous a permis de constater l'existence d'une évolution cyclique de la neurosécrétion dans la *pars ganglionaris* de l'organe X.

L'étude a porté sur *Leander serratus* Penn., *Crangon crangon* (L.) et *Athanas nitescens* Montagu. Des individus se trouvant aux 15 stades du cycle d'intermue repérables chez les Natantia, ont été fixés par le liquide de Halmi, inclus à la paraffine et colorés par la fuchsine-paraldéhyde ([6]), par la réaction à l'acide periodique-Schiff (APS) et par l'Azan de Heidenhain.

L'emplacement et les caractères morphologiques généraux des cellules neurosécrétrices de la *pars ganglionaris X-organi* sont bien connus chez *Leander serratus*; ils ne sont pas sensiblement différents chez *Crangon crangon*. Chez *Athanas nitescens*, où ces éléments n'étaient pas connus, nous avons pu identifier les cellules neurosécrétrices à la partie ventrolatérale de l'écorce cellulaire de la *medulla terminalis*; cette dernière est, en raison de la régression du pédoncule oculaire, accolée aux lobes protocérébraux ([7]), ([8]). Il s'agit dans tous les cas de neurones plasmochromes, unipolaires, à noyaux pourvus de nucléoles volumineux et à cytoplasmes plus ou moins riches en produit de sécrétion. Ce dernier prend fortement la fuchsine-paraldéhyde, est APS-positif et acidophile, d'où sa coloration

en rouge, en jaune ou en bleu suivant la manière dont est conduite la différenciation de l'Azan. C'est la méthode à la fuchsine-paraldéhyde qui fournit les préparations les plus contrastées. Comme dans la plupart des cas, les conditions optiques de détection du produit de neurosécrétion sont moins favorables avec les deux autres techniques.

L'examen de trois ou quatre séries par espèce, colorées par la fuchsine-paraldéhyde dans des conditions techniques rigoureusement standardisées, établit le fonctionnement synchrone des différents péricaryones chez un même animal et fait apparaître des variations cycliques au cours de l'intermue; ces dernières comportent, fait inattendu, l'alternance de deux minimums et deux maximums.

En effet, l'exploration méthodique des préparations montre que les différentes cellules neurosécrétrices de la *pars ganglionaris* de l'organe X contiennent, chez un animal donné, des quantités équivalentes du produit de neurosécrétion. Cette uniformité contraste avec la diversité de stades sécrétoires rencontrés dans les autres groupes de cellules neurosécrétrices du protocérébron où l'on rencontre couramment des cellules très riches en produit de sécrétion voisinant avec des cellules entièrement vidées.

Chez les animaux qui viennent de muer ($A_1$), les cellules neurosécrétrices de la *pars ganglionaris* de l'organe X contiennent une quantité appréciable de produit de neurosécrétion. Dès le stade suivant du cycle d'intermue ($A_2$), la majeure partie du produit colorable par la fuchsine-paraldéhyde a disparu des péricaryones. A partir de ce stade, une augmentation progressive amène à un premier maximum, situé au stade d'achèvement des formations cuticulaires (C). Rappelons que ce stade, qui est très court chez les Natantia, dure au contraire longtemps chez les Décapodes à cycle d'intermue long et représente la période de stabilité physiologique. Dès que commence la préparation à la mue suivante ($D'_0$), une nouvelle diminution du produit de neurosécrétion, plus progressive que la précédente, conduit au second minimum du cycle, qui se situe au stade correspondant à la mise en place des matrices des nouvelles soies (fin de $D'_1$). Une augmentation très rapide aboutit au deuxième maximum du cycle, situé au stade où débute la sécrétion des nouvelles soies ($D'''_1$). A partir de ce stade, l'abondance du produit de neurosécrétion diminue progressivement jusqu'à l'exuviation, le minimum n'étant atteint qu'au début de l'intermue suivante ($A_2$).

La neurosécrétion dans la *pars ganglionaris* de l'organe X présente donc, au cours d'un même cycle d'intermue, deux maximums et deux minimums. Il est difficile de rattacher, dans l'état actuel de nos connaissances, ce fonctionnement diphasique au sens de Hirsch ([9]) à l'un quelconque des phénomènes physiologiques de l'intermue étudiés à ce jour. L'évolution des substances énergétiques au cours du cycle d'intermue ne présente qu'un maximum ([10]); il n'existe pas d'argument expérimental en faveur de deux poussées de sécrétion, par intermue, des principes hormonaux qui

réglent le renouvellement du squelette tégumentaire. Par contre, la réactivité des chromatophores montre l'alternance de deux maximums et deux minimums par intermue ([11]), comportant une concordance chronologique avec l'évolution de la neurosécrétion qui vient d'être décrite.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) D. E. Bliss et J. R. Welsh, *Biol. Bull.*, 103, 1952, p. 157-169.
([2]) L. M. Passano, *Physiol. comp. Oecol.*, 3, 1953, p. 155-189.
([3]) F. G. W. Knowles et D. B. Carlisle, *Biol. Rev.*, 31, 1956, p. 396-473.
([4]) D. B. Carlisle et F. G. W. Knowles, *Endocrine control in Crustacea*, Cambridge University Press, 1959.
([5]) *Biol. Bull.*, 85, 1943, p. 87-102.
([6]) M. Gabe, *Bull. Micr. appl.*, 3, 1953, p. 153-162.
([7]) Sv. Boräng, *Ark. f. Zool.*, 25 A, nº 19, 1933, p. 1-16.
([8]) B. Hanström, *Kungl. Fysiogr. Sällsk. Hdl. Lund, N. F.*, 58, nº 9, 1947, p. 1-45.
([9]) *Arch. Entwicklungsmech.*, 117, 1929, p. 511-553.
([10]) L. Renaud, *Ann. Inst. Océanogr.*, 24, 1949, p. 260-357.
([11]) C. Chassard, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1039.

(*Station biologique de Roscoff*
et *Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés.*)

PHYSIOLOGIE. — *Nouvelle hypothèse sur les mécanismes intimes de la contraction de la fibre striée.* Note (*) de M. **Jean Chaudonneret**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les théories modernes sur les mécanismes intimes de la contraction de la fibre striée sont de deux types : les unes (Moralès et coll., 1955, par exemple) [1] font intervenir des plissements moléculaires grâce à des actions électrostatiques d'origine ionique; les autres [Hanson et Huxley, 1955 [2]; Huxley, 1957 [3]] font intervenir le glissement des filaments d'actine entre ceux de myosine. Ces dernières, qui tiennent compte des récentes acquisitions ultrastructurales, semblent actuellement avoir éclipsé les précédentes.

Cependant, les théories du glissement ne font pas intervenir l'ultrastructure spiralée des myofilaments qui joue certainement un rôle important (Draper et Hodge, 1949) [4]; elles n'expliquent pas le phénomène de l'inversion de la striation que les auteurs anglo-saxons confondent, à tort selon nous, avec l'apparition des bandes de contraction; elles n'expliquent pas davantage le fait que nous avons mis récemment en évidence, à savoir que la bande I est le premier élément structural à réduire sa longueur au début de la contraction du sarcomère. De plus, ces théories nécessitent de nombreux postulats et le rôle de l'influx nerveux n'y est pas clair.

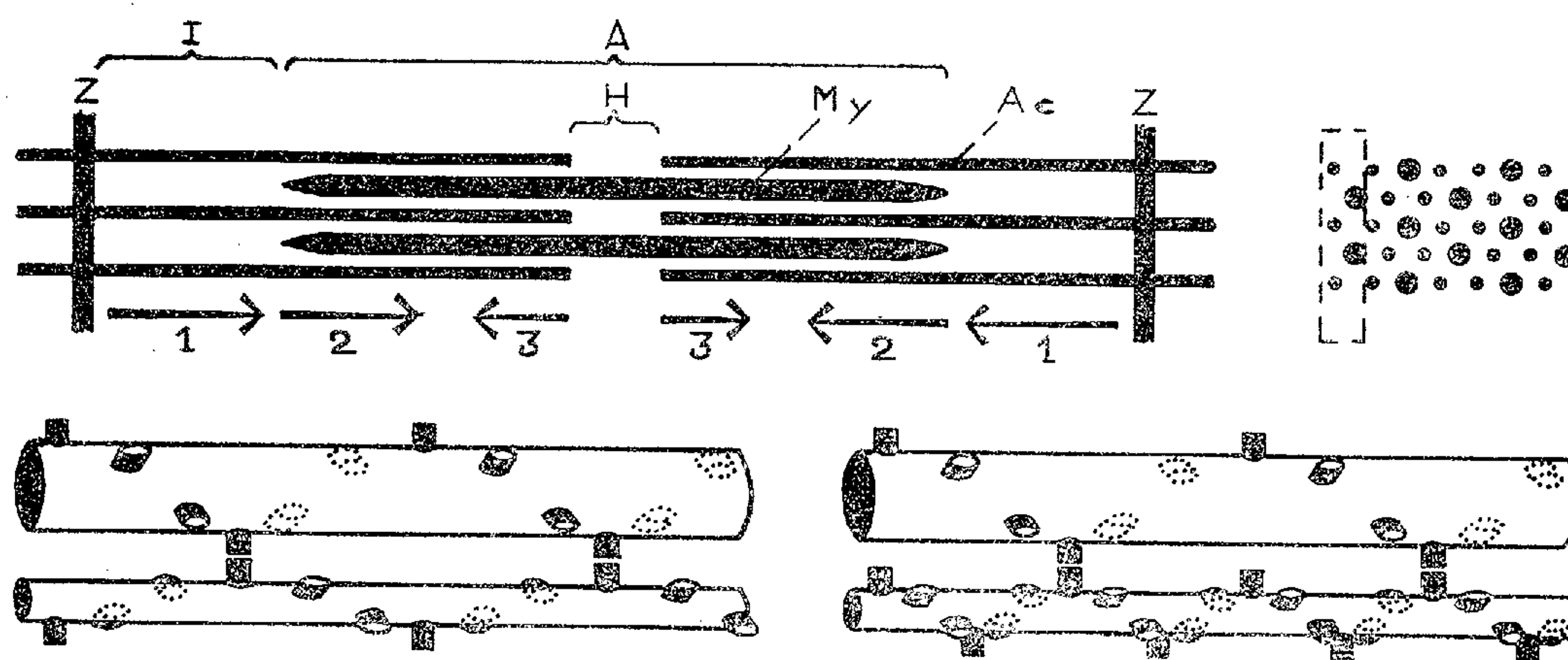
La façon de voir que nous proposons ici tient compte de ces critiques et combine, par certains de ses aspects, les deux processus proposés : plissement (en fait accroissement de la spiralisation) et glissement.

Nous fondons notre hypothèse sur la conception ultrastructurale de Hanson et Huxley, conception qui semble à l'abri de toute critique, surtout depuis la publication, en 1957, des très remarquables photographies de H. E. Huxley. Les points fondamentaux de cette conception peuvent se résumer comme suit : les myofilaments d'actine occupent les bandes I et les portions denses des bandes A. Les filaments de myosine sont localisés dans la bande A. Ces deux types de filaments discontinus, qui peuvent glisser les uns entre les autres, présentent des projections latérales disposées suivant une hélice dont le pas est de 400 Å environ au repos, à raison de six projections par tour d'hélice. Dans les parties denses de la bande A, les projections de l'actine et de la myosine peuvent entrer en contact, formant des ponts qui matérialisent la combinaison labile de ces deux protéines en actomyosine.

Partons de la fibre au repos. Le *relaxing factor* de Marsh [5] (1951-1952) inhibe l'activité ATPasique de la myosine qui est alors unie à l'actine grâce aux ponts dont nous venons de rappeler l'existence.

L'influx nerveux excitateur arrive à la fibre par la plaque motrice et, de là, est distribué à tous les sarcomères par l'intermédiaire du reticulum

sarcoplasmatique (qu'on doit considérer comme issu de la membrane plasmique) et les stries Z. La dépolarisation due à l'onde d'influx provoque, vraisemblablement par modification de l'équilibre électrique des interfaces actine-sarcoplasme, un accroissement de la spiralisation de l'actine (qui n'entraîne pas nécessairement une modification du diamètre de ces myofilaments); cet accroissement de la spiralisation se traduit par un raccourcissement des bandes I (portions des filaments d'actine non liées à la myosine, zones 1 de notre schéma), tandis que la portion distale des filaments d'actine (zones 2 et 3) ne peut pratiquement pas se contracter tant que les ponts actine-myosine ne sont pas « déverrouillés » par la déphosphorylation de l'ATP.




*En haut, à gauche :* schéma ultrastructural d'un sarcomère en coupe longitudinale (l'échelle des épaisseurs est double de celle des longueurs); les ponts actine-myosine ne sont pas figurés; les flèches indiquent la direction des mouvements de l'actine par rapport à la myosine; *Ac*, actine; *My*, myosine. *En haut, à droite :* schéma ultrastructural d'une coupe transversale au niveau des portions denses du disque A. *En bas :* schémas des rapports ultrastructuraux entre un filament de myosine et un filament d'actine à l'état de repos (*à gauche*) et de contraction (*à droite*).

Lorsque l'onde de modification de l'état électrique des interfaces actine-sarcoplasme atteint la frontière entre les bandes I et A, elle se propage non seulement sur l'actine, mais aussi sur la myosine, provoquant alors l'inhibition du *relaxing factor.* Cette inhibition commence naturellement au niveau des extrémités des filaments de myosine. Là, l'activité ATPasique de la myosine peut alors se manifester et l'énergie potentielle de l'ATP libérée par déphosphorylation est utilisée pour rompre les liaisons actine-myosine dans les zones 2 du schéma. Dans ces conditions, il n'y a plus obstacle à l'accroissement de la spiralisation dans ces zones 2 des filaments d'actine qui, de ce fait, glissent vers l'intérieur entre les extrémités des filaments de myosine, tirant ainsi sur les stries Z, puisque les extrémités des filaments d'actine (zones 3 de notre schéma) sont toujours maintenues fixes par les ponts actine-myosine non encore rompus.

L'onde d'inhibition du *relaxing factor* poursuit son chemin vers les régions moyennes de la bande A et les mêmes phénomènes se répètent à son passage, accusant davantage le glissement des filaments d'actine entre ceux de myosine et, par voie de conséquence, le raccourcissement du sarcomère.

Lorsque l'onde d'inhibition du *relaxing factor* a quitté les régions 2, l'activité ATPasique de la myosine cesse à ce niveau et il y a verrouillage des ponts actine-myosine dans leur nouvelle position, une projection latérale donnée de l'actine se combinant avec une projection de l'un des trois filaments de myosine voisins, selon les éventualités offertes par l'état de spiralisation de l'actine (la spiralisation de la myosine n'étant pas affectée). Ce verrouillage est d'autant plus sévère que la teneur en ATP a momentanément baissé dans ces zones 2.

Lorsque les zones 2 de verrouillage sont suffisamment importantes, le glissement des filaments d'actine et de myosine entre eux est interdit à ces niveaux mais, à ce moment, l'onde d'inhibition du *relaxing factor* arrive vers le milieu des filaments de myosine (zones 3) et la rupture des liaisons actine-myosine qui en résulte permet l'accroissement de la spiralisation des régions terminales des filaments d'actine qui, alors, ne peuvent que glisser en direction des stries Z, du fait du verrouillage des zones 2. Cette dernière phase de la contraction a pour conséquence d'accroître la longueur de la strie de Hensen (H), sans produire un travail musculaire effectif.

Bien entendu, toutes ces réactions sont très rapides. Le retour au repos se fait de la façon suivante : l'onde d'inhibition du *relaxing factor* ayant disparu et le stock d'ATP (agent de la plastification en présence du *relaxing factor*) s'étant reconstitué à partir des phosphagènes, la déspiralisation de l'actine peut s'effectuer, de façon purement mécanique, à la manière d'un ressort de compression qui se détend.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) F. Moralès, J. Botts, J. J. Blum et T. L. Hill, *Physiol. Rev.*, 35, 1955, p. 475-505.
(2) J. Hanson et H. E. Huxley, *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 9, 1955, p. 228-264.
(3) A. F. Huxley, *Progress in Biophysics and Biophys. Chem.*, 7, 1957, p. 255-318; *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 631-648.
(4) M. H. Draper et A. J. Hodge, *Austr. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, 27, 1949, p. 465-503.
(5) B. B. Marsh, *Nature*, 167, 1951, p. 1065-1066; *Biochem. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 247-260.
(6) J. Chaudonneret, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1961, p. 364-375.

*(Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.)*

PHYSIOLOGIE. — *Isolement et caractérisation de l'albumine dans l'urine humaine normale.* Note (*) de MM. **Pierre Cornillot**, **Roland Bourrillon** et **René Got**, présentée par M. Léon Binet.

L'albumine urinaire a été préparée à partir de l'adialysable de l'urine humaine normale, par précipitations, chromatographie et électrophorèse. Les critères de pureté montrent qu'il s'agit d'une protéine homogène dont les caractéristiques physiques et chimiques diffèrent peu de celles de la sérumalbumine. Cette protéine ne représente que 2 à 3 % de la fraction protéique totale de l'urine, soit environ 4 à 6 mg/l.

La présence dans l'urine humaine normale de protéines de type sérique est démontrée essentiellement par immuno-électrophorèse d'une urine concentrée, en présence d'un antisérum humain ([1]), ([2]). Cependant la nature des biocolloïdes de l'urine a été peu étudiée. Webb, Rose et Sehon ([3]) fractionnent l'adialysable urinaire par électrophorèse sur amidon : la fraction albumine de l'urine ne peut être distinguée de la sérumalbumine, alors que les globulines ont toutes un poids moléculaire inférieur à celui des homologues sériques. Par la même technique, Franklin ([4]) obtient une fraction $\gamma$-globuline dont la constante de sédimentation est 1,5-1,6 S avec une petite quantité de $\gamma$-globuline 7 S. King et Boyce ([5]) soumettent la fraction RS 1 à un fractionnement par l'éthanol selon Cohn et constatent par électrophorèse libre que les constituants des trois sous-fractions obtenues ont un point isoélectrique inférieur à 4,5.

En fait, aucune de ces différentes préparations n'a été soumise aux critères d'homogénéité et lorsqu'on sait la très médiocre résolution des protéines urinaires par électrophorèse de zone sur papier ou sur amidon ([6]), ([7]), une telle méthode appliquée directement à l'adialysable urinaire semble insuffisante pour obtenir des protéines homogènes, dignes d'être caractérisées et comparées à leurs homologues sériques.

La présente Note rapporte les différentes étapes de la préparation et quelques caractéristiques de l'albumine urinaire.

1. *Préparation.* — L'urine humaine normale est dialysée contre eau courante, puis lyophilisée. Le lyophilisat est extrait plusieurs fois par de l'eau acétique à pH 5,5. La solution limpide obtenue après centrifugation est additionnée de son volume d'éthanol absolu. Le précipité, lavé et séché, est solubilisé dans l'eau et une solution saturée de sulfate d'ammonium est ajoutée pour obtenir des concentrations successives de 50, 75 et 100 %. L'albumine se trouve exclusivement précipitée entre 50 et 75 % de saturation en sulfate.

Cette fraction, après dialyse, est soumise au fractionnement chromatographique sur DEAE-cellulose avec élution discontinue par un tampon

phosphate-ClNa pH 6,5 de molarité croissante. L'albumine est éluée pour une molarité comprise entre 0,1 et 0,2 M. En électrophorèse sur papier, cette fraction est encore hétérogène; elle contient, en particulier, des protéines de migration $\alpha$. Une nouvelle purification utilise l'électrophorèse de zone sur amidon à pH 8,6, mais la préparation d'albumine est encore un peu hétérogène.

Une ultime purification est effectuée, utilisant la propriété de l'albumine de précipiter par l'acide trichloracétique à 5 % et de se redissoudre dans l'éthanol ou l'acétone ([8]), ([9]) sans modification de ses propriétés physiques ([9]). La solution ainsi obtenue est dialysée, puis lyophilisée.

La figure 1 montre les progrès de la purification au cours de la préparation.

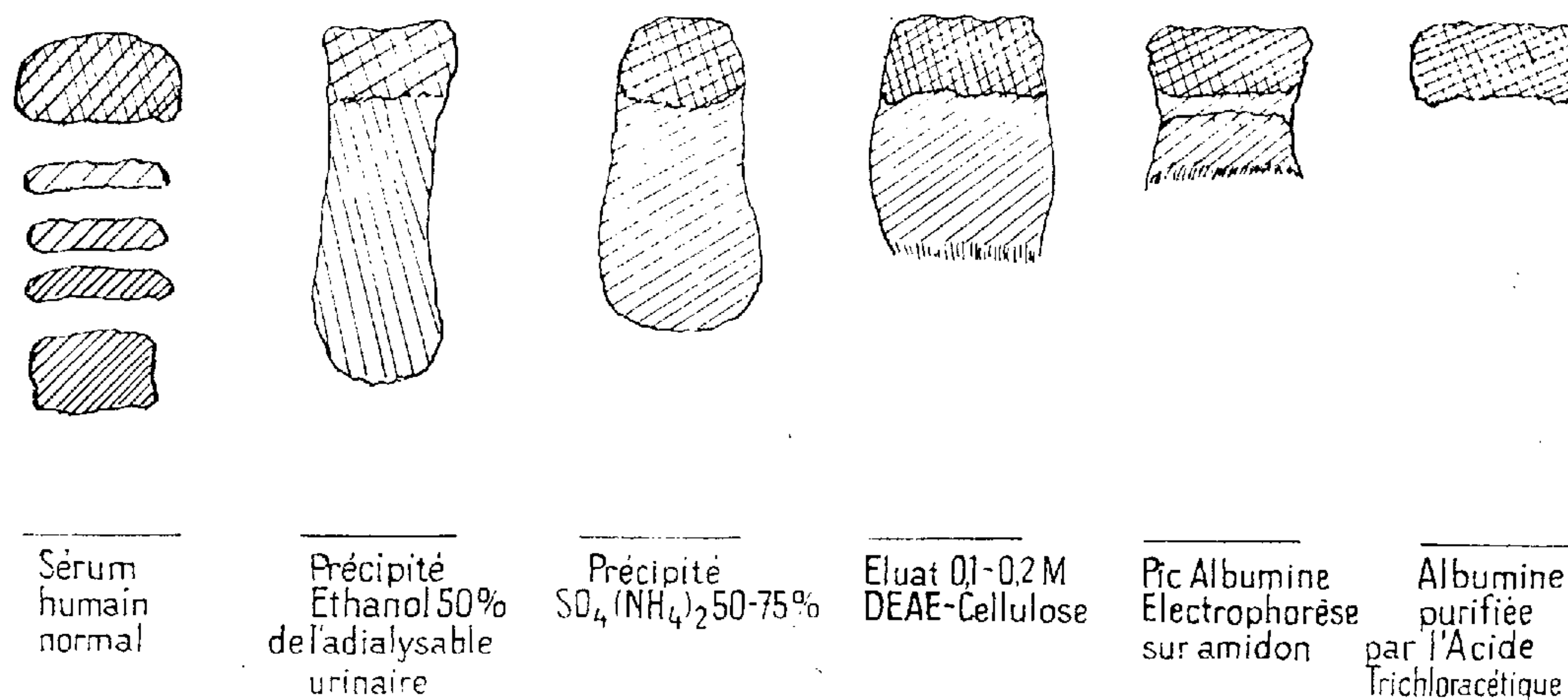



Fig. 1. — Diagrammes des électrophorèses sur papier (pH 8,6) de l'albumine urinaire à différents stades de son fractionnement.

2. *Critères d'homogénéité.* — La préparation d'albumine urinaire a été soumise à divers critères d'homogénéité : ultra-centrifugation à différentes concentrations, électrophorèse libre, électrophorèses sur papier et sur gel d'amidon et immuno-électrophorèse.

Dans tous les cas, une seule frontière ou zone est apparente.

3. *Caractéristiques physiques et chimiques.* — En électrophorèse sur papier et en immuno-électrophorèse, l'albumine urinaire semble migrer plus vite que la sérum albumine, fait déjà constaté dans ces conditions ([10]). La détermination de la mobilité électrophorétique à pH 8,6 dans l'appareil de Tiselius confirme cette impression. En effet, la mobilité est de $7{,}1 . 10^{-5}$ tandis que celle de la sérumalbumine est de $5{,}9$-$6{,}1 . 10^{-5}$ ([11]).

Le point isoélectrique est égal à 4,5, différant de celui de la sérumalbumine : 4,7 ([11]).

La constante de sédimentation est égale à 4,3 S, valeur quasi-identique à celle de la sérumalbumine ([11]).

Le spectre d'absorption réalisé en milieux neutre et basique montre la présence d'aminoacides aromatiques. Toutefois, l'existence d'une certaine pigmentation sur la protéine ne permet de préciser ni le coefficient d'absorption (chiffre trouvé : $E_{1\,cm}^{1\,\%} = 9{,}5$), ni les taux de tryptophane et de tyrosine.

La solubilité dans l'eau, dans l'éthanol et dans le sulfate d'ammonium, le comportement en présence d'acide trichloracétique et d'éthanol sont identiques pour les albumines urinaire et sérique.

L'albumine urinaire contient une petite quantité d'hexoses (2 %), mais elle est dépourvue d'osamines, de 6-désoxyhexoses et d'acide sialique.

La comparaison des caractéristiques des albumines urinaire et sérique fait apparaître seulement de minimes différences entre ces deux protéines. En outre, celles-ci présentent une réaction d'identité, en immuno-électrophorèse, vis-à-vis d'un antisérum humain.

Signalons enfin que, contrairement à une opinion généralement admise, le taux de l'albumine urinaire est extrêmement faible : 4 à 6 mg/l, soit 2 à 3 % de l'adialysable.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

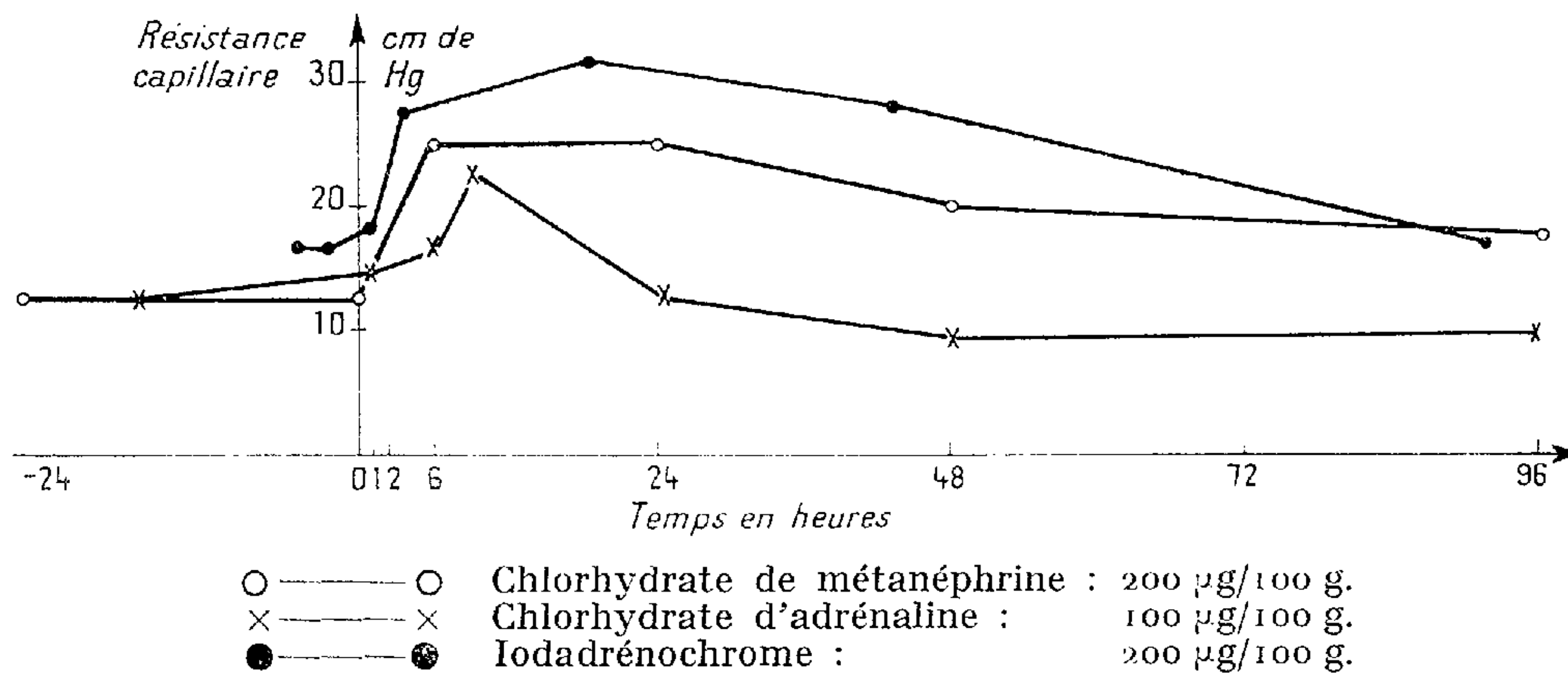
(1) G. H. GRANT, *J. Clin. Path.*, 10, 1957, p. 360.
(2) J. C. PATTE, G. BALDASSAIRE et J. LURET, *Rev. franç. Études clin. et biol.*, 3, 1958, p. 960.
(3) T. WEBB, B. ROSE et A. H. SEHON, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 36, 1958, p. 1167.
(4) E. C. FRANKLIN, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 2159.
(5) J. S. KING, J. M. LITTLE, W. H. BOYCE et E. ARTUM, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 1520.
(6) T. WEBB, B. ROSE et A. H. SEHON, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 36, 1958, p. 1159.
(7) J. HEREMANS, *Clin. Chim. Acta*, 3, 1958, p. 34.
(8) M. DELAVILLE, G. DELAVILLE et J. DELAVILLE, *Ann. Pharm. franç.*, 12, 1954, p. 109.
(9) G. W. SCHWERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 139.
(10) I. BERGAARD, *Clin. Chim. Acta*, 6, 1960, p. 413.
(11) R. A. PHELPS et F. W. PUTNAM, in *The Plasma Proteins*, 1, Academy Press, New-York, 1960, p. 143.

(*Laboratoire de Biochimie,*
*Faculté de Médecine,*
*45, rue des Saints-Pères, Paris,* 6e.)

PHYSIOLOGIE. — *Action de la métanéphrine sur la résistance capillaire moyenne du Cobaye.* Note (*) de M. **Jean-Louis Parrot** et Mlle **Paulette Canu**, présentée par M. Léon Binet.

La 3-O-méthyladrénaline ou métanéphrine, injectée au Cobaye par voie intrapéritonéale, élève la résistance des petits vaisseaux. Ce corps est le premier métabolite de l'adrénaline, et il paraît très vraisemblable que l'hormone agit elle-même sur les capillaires par son intermédiaire. Or divers flavonoïdes exercent sur la résistance des capillaires un type d'action semblable et les auteurs suggèrent que ces corps pourraient intervenir en ralentissant *in vivo* la désamination oxydative de la métanéphrine. Quant à l'acide ascorbique et à la vitamine $C_2$, ils se distinguent par un type d'action différent.

L'adrénaline élève la résistance des capillaires chez l'Homme ([1]) et chez le Cobaye ([2]). Cette action commence à se manifester seulement plusieurs heures après l'injection. Aussi l'avons-nous attribuée à un métabolite de l'hormone. En fait l'adrénochrome s'est montré capable d'élever considérablement la résistance des capillaires chez l'Homme et chez le Cobaye (*fig.* 1) ([3]). Divers auteurs ont confirmé ces constatations pharmacologiques ([4]). Mais elles ne pouvaient avoir un sens physiologique que si, *in vivo*, l'adrénaline se transformait en adrénochrome par oxydation et cyclisation. Or c'est en métanéphrine qu'elle se transforme par O-méthylation en 3; l'oxygène n'intervient qu'ensuite lorsque la métanéphrine est désaminée ([5]). Il était dès lors nécessaire de chercher si la métanéphrine est capable d'élever la résistance des capillaires.




○———○ Chlorhydrate de métanéphrine : 200 µg/100 g.
×———× Chlorhydrate d'adrénaline : 100 µg/100 g.
●———● Iodadrénochrome : 200 µg/100 g.

*Technique.* — Des cobayes mâles de 250 à 350 g dont le pelage est blanc reçoivent, depuis deux semaines environ, un régime constitué de son et d'avoine blanche en parties égales; chacun reçoit en outre 20 à 30 g de chou par jour. La résistance des petits vaisseaux est mesurée sur la région lombaire, préalablement épilée, par la méthode de la dépression ([6]). Les produits sont injectés par voie intrapéritonéale dans un soluté de ClNa à 9 ‰, après neutralisation, à raison de 1 ml par 100 g de poids corporel.

*Résultats.* — Le chlorhydrate de *dl*-métanéphrine a d'abord été essayé à la dose de 50 μg par 100 g de poids corporel sur sept cobayes. 8 h 30 mn après l'injection, cinq cobayes sur sept ont une résistance capillaire plus grande, et, sur les sept animaux, la moyenne s'est élevée de 16 %; c'est une action liminaire.

La dose de 200 μg par 100 g de poids corporel a été essayée sur huit cobayes. Au bout de 5 h 30 mn ou 6 h, chez tous les animaux, la résistance capillaire s'est élevée et la moyenne a doublé (*fig.* 1).

Enfin nous avons injecté 100 μg de chlorhydrate d'adrénaline par 100 g de poids corporel à cinq cobayes : la résistance capillaire moyenne s'est élevée de 80 % (*fig.* 1).

*Discussion.* — Ainsi la métanéphrine, premier métabolite de l'adrénaline, est capable, comme l'hormone elle-même, d'élever chez le Cobaye la résistance des petits vaisseaux. Son action est du même ordre de grandeur que celle de l'adrénaline; mais elle est un peu plus précoce et beaucoup plus durable; cependant, pour l'une et l'autre, le maximum se place 5 à 10 h après l'injection.

Divers flavonoïdes exercent sur la résistance des capillaires une action qui est semblable à la précédente par sa chronologie; d'autre part ils ralentissent *in vitro* l'oxydation de l'adrénaline ([7]); mais leur effet pharmacologique ne pouvait pas être expliqué par cette action chimique : celle-ci en effet ralentit la formation de l'adrénochrome, substance qui élève la résistance des capillaires.

Au contraire ces flavonoïdes pourraient exercer leur effet sur les capillaires en ralentissant *in vivo* la désamination oxydative de la métanéphrine. La même hypothèse est valable pour l'acide ascorbique et pour la vitamine $C_2$, du moins pour la première phase de leurs effets, qui coïncide, par son horaire, avec l'action de la métanéphrine.

Mais ce qui distingue les actions de l'acide ascorbique et de la vitamine $C_2$, c'est une seconde élévation de la résistance capillaire : elle survient 2 ou 3 jours après l'injection ou l'ingestion, et se montre plus ample et plus durable que la première.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) J.-L. PARROT et J. LAVOLLAY, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 211.
([2]) J.-L. PARROT, J. LAVOLLAY et P. GALMICHE, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 330.
([3]) J.-L. PARROT et H. COTEREAU, *C. R. Soc. Biol.*, 139, 1945, p. 902; J.-L. PARROT, H. PRÉVOST et H. COTEREAU, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 1043.
([4]) A. HERVE et J. LECOMTE, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 79, 1949, p. 109; A. BEAUVILLAIN, *Pr. méd.*, 59, 1951, p. 1111; E. STANGL, *Praxis*, 1951, p. 713.
([5]) J. AXELROD, *Science*, 126, 1957, p. 400; *Physiol. Rev.*, 39, 1959, p. 751.
([6]) J.-L. PARROT, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 143.
([7]) J. LAVOLLAY et J. NEUMANN, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 251.

(*Laboratoire de Physiopathologie neurohumorale de l'École pratique des Hautes Études, Paris-Hôpital Boucicaut.*)

BIOLOGIE. — *Sur la sexualité de* Sylon hippolytes *M. Sars, Cirripède parasite de Crevettes.* Note (*) de M. **André Veillet**, présentée par M. Louis Fage.

Pendant de nombreuses années, les Rhizocéphales avaient été considérés comme hermaphrodites; en effet, dans la masse viscérale essentiellement ovarienne se trouvent un ou deux testicules. Trois genres, *Duplorbis*, *Sylon* et *Mycetomorpha* faisaient exception : dépourvus de testicules, ils étaient supposés parthénogénétiques.

La découverte de larves cypris fixées au bord de l'orifice palléal des parasites jeunes, dans une position comparable à celle des cypris qui se transforment en mâles nains chez certains Cirripèdes non parasites, avait conduit F. Müller ([1]), en 1862, à supposer que ces larves sont des mâles larvaires. Pour Y. Delage ([2]), en 1884, leurs cellules germinales doivent s'ajouter à celles qui existent déjà dans le testicule, hypothèse vérifiée en 1942 par E. G. Reinhard ([3]), puis complétée, en 1958 et 1959, par A. Ichigawa et R. Yanagimachi ([4]), ([5]), qui démontrent que les Rhizocéphales doivent être des femelles hébergeant un ou deux mâles réduits à une spermatogenèse dans les « pseudo-testicules » ou réceptacles séminaux; ces réceptacles ne font que nourrir les spermatogonies apportées par les cypris mâles.

On pouvait alors se demander si les genres supposés parthénogénétiques ne contenaient pas, au moins au moment de la ponte, un mâle réduit à une spermatogenèse temporaire. Déjà, en 1906, G. Smith ([6]) avait trouvé, dans la cavité palléale de *Duplorbis calathuræ* G. Smith, des masses entourées d'une fine membrane chitineuse contenant les différents stades d'une spermatogenèse; il les avait considérées comme des mâles larvaires. En 1952, E. G. Reinhard et J. T. Evans ([7]) avaient démontré que les corps énigmatiques rencontrés dans la cavité palléale du Cirripède aberrant *Mycetomorpha* sont des organes spermiogènes; ils doivent provenir des cypris que E. G. Reinhard et J. T. Evans ont trouvées fixées sur le manteau. Restait le cas de *Sylon hippolytes* M. Sars.

Ayant rapporté de la Station biologique de Friday Harbour (Washington, U. S. A.) et reçu de celle de Nanaïmo (British Columbia, Canada) des *Sylon* bien conservés dans le formol ou le Bouin, j'ai pu faire des coupes dans un exemplaire qui, par hasard, avait été fixé juste après la ponte. Entre les œufs, dans le ciment sécrété par la glande collétérique impaire, j'ai trouvé de nombreux stades d'une spermatogenèse en tout point comparables à ceux de la spermatogenèse des Sacculines, des Peltogaster ou des Scalpellum. *Sylon hippolytes* n'est donc pas parthénogénétique. On peut se demander d'où viennent les spermatogonies; comme des cellules mâles en maturation se trouvaient aussi dans les canaux de la glande collétérique,

il est plausible de supposer que la masse cellulaire émise par une cypris ♂, ou une partie de cette masse seulement, émigre dans la glande cémentaire pour y donner naissance à des spermatozoïdes.

*En conclusion*, on doit affirmer que tous les Cirripèdes parasites sont femelles et que les femelles hébergent, dans la cavité palléale, la glande collétérique ou dans des réceptacles séminaux particuliers, un ou plusieurs mâles réduits à une spermatogenèse.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) *Arch. Naturg.*, 28, 1862, p. 1.

(2) *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 2e série, 2, 1884, p. 417-736.

(3) *J. Morph.*, 70, 1942, p. 389-402.

(4) *Annot. Zool. Jap.*, 31, n° 2, 1958, p. 882-896.

(5) *Annot. Zool. Jap.*, 33, n° 1, 1960, p. 42-55.

(6) *Fauna und Flora Golf. Neapel*, 29, 1906, p. 1-123.

(7) *J. Morph.*, V, 89, n° 1, 1951, p. 59-70.

(*Institut de Biologie animale, Faculté des Sciences, Nancy.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Néoformations cartilagineuses provoquées dans l'oreille externe de la Souris : effet de leur greffe chorio-allantoïdienne sur l'embryon de Poulet.* Note (*) de MM. **Raoul-Michel May**, **Tran Ba Loc** et **Jean-Pierre Denèfle** présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le pavillon de l'oreille est un site classique [1] pour la néoformation de petites masses cartilagineuses. Nous les avons obtenues avec grande facilité chez les Souris albinos (Swiss), soit par des injections locales sous-cutanées répétées, tous les deux jours pendant deux mois, de diverses solutions, dont l'eau physiologique, soit par greffe sous la peau dorsale de différents fragments de tissus (foie, rate et surtout poumon) embryonnaires, nouveau-nés ou adultes de Souris de même lignée.




Fig. 1. — Coupe d'une partie des nodules cartilagineux néoformés, induits par quatre greffes sous-cutanées de fragments de poumon d'environ 2 mm de côté, faites à une semaine d'intervalle; sacrifice six semaines après la première. Lame cartilagineuse normale en bas.

Ces nodules possèdent des caractères particuliers :

1. Une structure anarchique avec de nombreuses proliférations intriquées entre elles et avec le tissu conjonctif qui les entoure (*fig.* 1).

2. Greffés sous la peau du dos de souriceaux nouveaux-nés de la même lignée, ils s'accroissent modérément, se vascularisant peu, et conservent leur structure histologique particulière. Nous avons effectué des passages

en série espacés de 1,5 mois à 4,5 mois; nous en sommes au 4[e] passage, totalisant 13,5 mois.

3. De tels nodules néoformés agés de 2 à 4 mois ont été transplantés successivement sur 4 membranes chorio-allantoïdiennes (au maximum) d'œufs de Poule incubés de 6 à 7 jours.

1° Ces greffons ont provoqué, chez les embryons porte-greffe, dans un laps de temps allant de 6 à 336 h, sur 54 cas :

*a.* 33 morts, dont 7 ont présenté des monstruosités (microphtalmie,

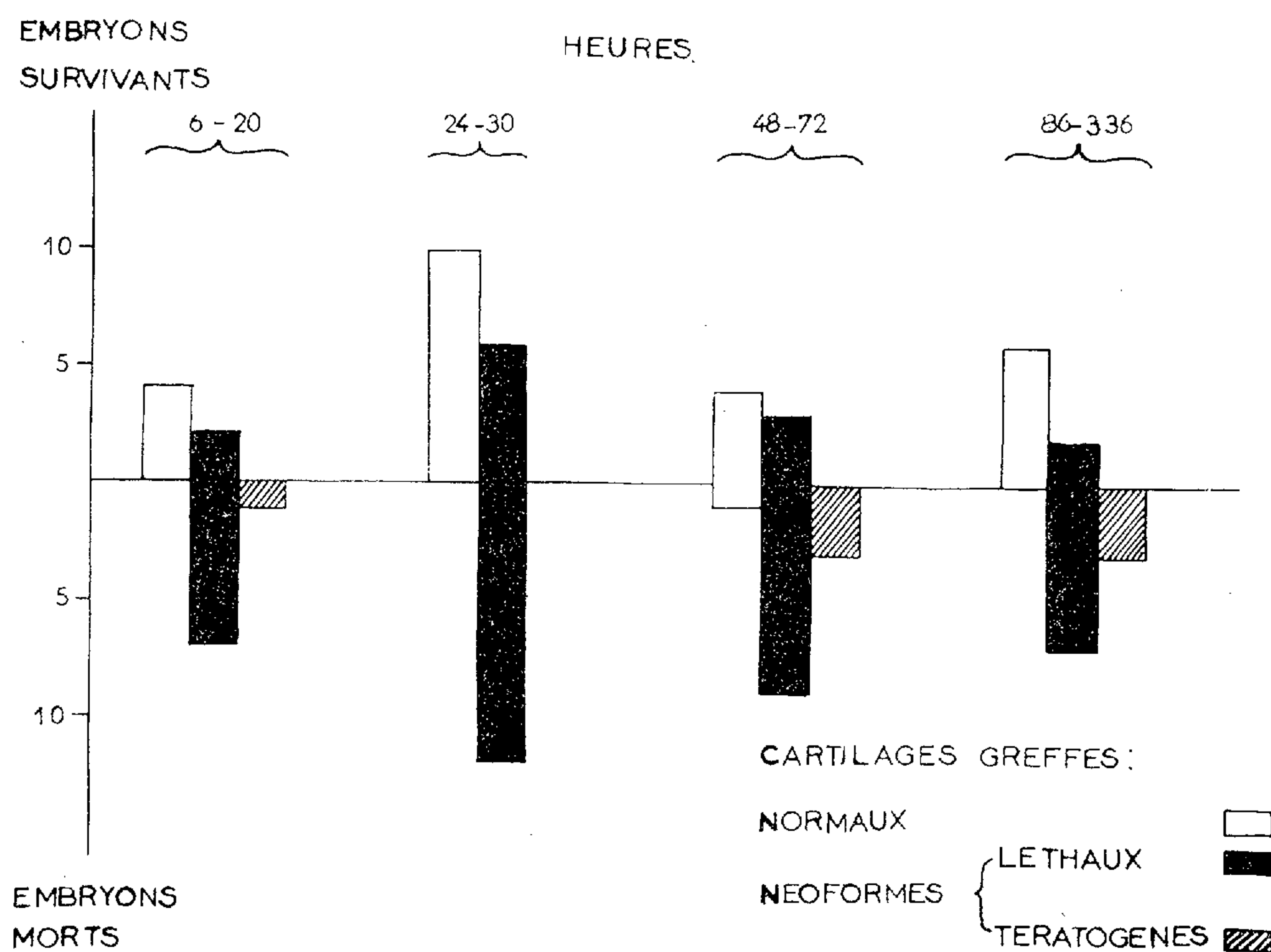



Fig. 2. — Diagramme illustrant l'action sur les embryons de Poulet de greffes chorio-allantoïdiennes successives de cartilages auriculaires normaux et de nodules néoformés.

atrophie mandibulaire inférieure, hypertrophie mésencéphalique, arrêt du développement);

*b.* 21 cas de morts en état d'hypervascularisation et d'arythmie cardiaque.

2° Des greffes semblables de cartilage auriculaire normal n'ont pas influé sur le développement de l'embryon porte-greffe : sur 26 cas observés, 25 embryons se sont développés normalement jusqu'au sacrifice un jour avant l'éclosion, un seul est mort en état hyperhémique, 48 h après sa deuxième transplantation (*fig.* 2).

*Conclusion.* — Des nodules cartilagineux dont la formation a été provoquée dans l'oreille externe de la Souris, notamment par greffe de

fragments de poumons de souriceaux, ont acquis des caractères particuliers : structure histologique proliférative et désordonnée, possibilité d'être greffés en série en conservant cette structure, actions léthale et tératogène lors de leur greffe sur la membrane chorio-allantoïdienne de l'embryon de Poulet.

(*) Séance du 4 décembre 1961.
(1) P. Masson, *Tumeurs humaines*, Maloine, Paris, 1956, 1214 pages.

(*Laboratoire de Zoologie-Anatomie comparée,*
*Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise,*
et *Centre de Recherches de Virologie et Chimiothérapie, Hôpital de la Salpêtrière, Paris.*)

GÉNÉTIQUE. — *Nouvelles observations sur l'hybridation* in vitro *de cellules de souris.* Note (*) de MM. **Boris Ephrussi** et **Serge Sorieul**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

On démontre la possibilité de la formation *in vitro* d'hybrides entre cellules de souris de génotypes éloignés.

Dans une récente publication ([1]), nous avons confirmé et étendu les observations de Barski, Sorieul et Cornefert ([2]), ([3]) sur la formation de cellules hybrides dans les cultures mixtes de deux lignées de cellules de souris. Rappelons que les cellules hybrides ont été décelées grâce à leur caryotype qui représente essentiellement la somme des caryotypes des cellules parentales; et que leur réalité a été confirmée par l'isolement, à partir des cultures mixtes, de clones purs de cellules hybrides ([4]), ([5]).

Dès lors, on pouvait se demander si la capacité d'hybridation (sans doute par fusion de cellules) était limitée à la paire de lignées utilisées dans les expériences citées ou si, au contraire, d'autres paires de lignées peuvent également donner naissance à des cellules hybrides. Étant donné que les deux lignées parentales (NCTC 2472 et NCTC 2555), utilisées dans nos premières expériences, sont deux clones dérivés d'une même cellule de tissu conjonctif d'une souris C 3 H ([6]), on pouvait se demander si cette parenté étroite était une condition de l'hybridation. Nous avons donc entrepris, en juillet 1961, des cultures mixtes de la souche NCTC 2555, qui possède de bons marqueurs chromosomiques, avec d'autres lignées cellulaires dérivés soit (*a*) de la même cellule que les précédentes [lignée NCTC 2445 de K. K. Sanford et al. ([7])], soit (*b*) d'une cellule conjonctive d'une autre souris C 3 H [lignée L-M de T.C.Hsu ([8])], soit (*c*) d'une cellule du type fibroblastique provenant d'une souris Suisse et rendue néoplasique *in vitro* par le virus du Polyome [clone Py 198-1 de R. Dulbecco et M. Vogt non producteur de virus ([9])], et que nous devons à l'obligeance des auteurs cités.

Inoculées au départ avec des quantités égales de cellules d'une paire de lignées, les cultures étaient entretenues dans des milieux synthétiques variés, additionnés de 10 % de sérum et choisis de façon à favoriser le maintien de l'équilibre numérique entre les deux types cellulaires, condition souvent difficile à réaliser.

Tout récemment, l'apparition de cellules à caryotype hybride a été décelée dans les cultures mixtes des lignées NCTC 2555 et Py 198-1 entretenues dans le milieu NCTC 109 ([10]) légèrement modifié. Leur fréquence, de l'ordre de 1 °/₀₀ au moment où leur présence a été décelée, est à présent de l'ordre de 5 %. Comme les cellules hybrides précédemment décrites ([1]), elles semblent donc posséder, dans les conditions de culture choisies, un avantage sélectif sur les cellules parentales.

Le caryotype des cellules hypotétraploïdes de la lignée NCTC 2555 est caractérisé par un nombre modal de 72 bras chromosomiques et la présence de 15 (nombre modal) métacentriques, dont certains sont de bons marqueurs. Le nombre modal de chromosomes pour le clone Py 198-1 (tel qu'il a été relevé dans les cultures mixtes en question) est de 74. Ces chromosomes sont tous acrocentriques et quelques-uns de ceux-ci sont nettement caractérisés par des différenciations hétérochromatiques proximales dont nous n'avons jamais observé l'équivalent dans les cellules NCTC 2555. Dans l'hypothèse la plus simple, la fusion des cellules des deux lignées devrait donc conduire à un caryotype hybride modal à 146 bras, 15 métacentriques et 2 à 3 marqueurs du parent Py 198-1. L'étude de 17 mitoses hybrides a donné les valeurs modales : 144 bras, 15-16 métacentriques, deux acrocentriques caractéristiques du clone Py 198-1. Bien entendu, la variation, dans chacune des lignées parentales, du nombre de chromosomes autour du mode, laisse prévoir également une variation du caryotype hybride. Nos statistiques ne sont pas encore suffisamment avancées pour évaluer l'accord entre prévision et observation.

Les figures 1, 2 et 3 permettent de reconnaître, respectivement, les caryotypes Py 198-1, NCTC 2555 et hybride, ce dernier à nombre de chromosomes particulièrement bas (131 bras chromosomiques). On y distinguera cependant facilement 14 métacentriques de la lignée NCTC 2555 et deux acrocentriques particulièrement nets de Py 198-1.

Les faits exposés montrent indubitablement la possibilité de la formation d'hybrides entre cellules de lignées provenant d'animaux de génotypes très éloignés. Nous nous proposons d'étudier les propriétés antigéniques, virologiques et néoplasiques des cellules hybrides décrites ci-dessus. Notons pour terminer que, du point de vue des hypothèse courantes de la néoplasie virale, la survie même des hybrides dont un des parents est une cellule de Polyome, est un fait digne de remarque.

Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) S. Sorieul et B. Ephrussi, *Nature*, 190, 1961, p. 653.

(2) G. Barski, S. Sorieul et F. Cornefert, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1825.

(3) G. Barski, S. Sorieul et F. Cornefert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 26, 1961, p. 1269.

(4) G. Barski, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1186.

(5) Observations personnelles.

(6) K. K. Sanford, G. D. Likely et W. R. Earle, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, 1954, p. 215.

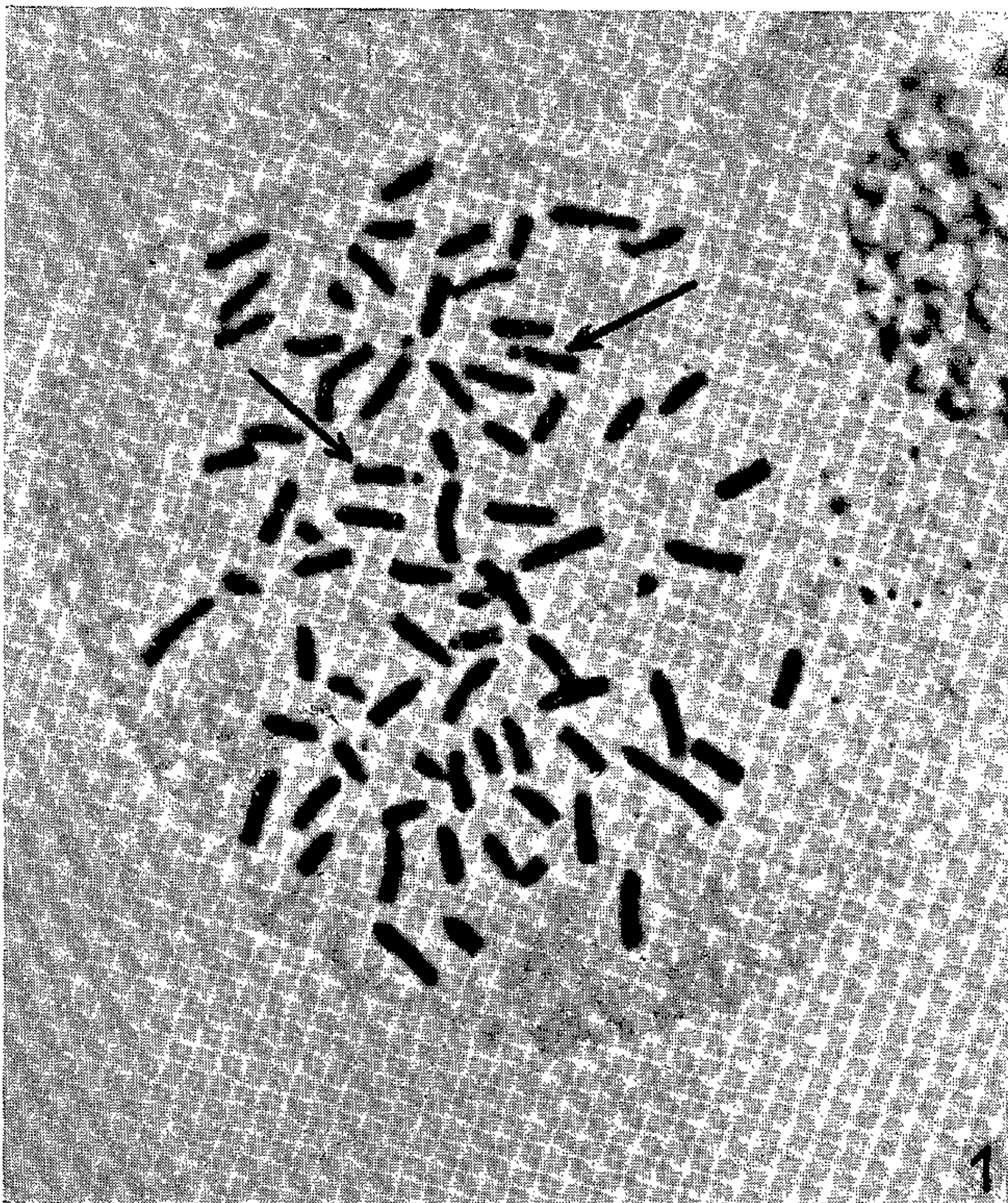
(7) K. K. Sanford, R. M. Merwin, G. L. Hobbs, J. M. Young et W. R. Earle, *J. Nat. Cancer Inst.*, 23, 1959, p. 1035.

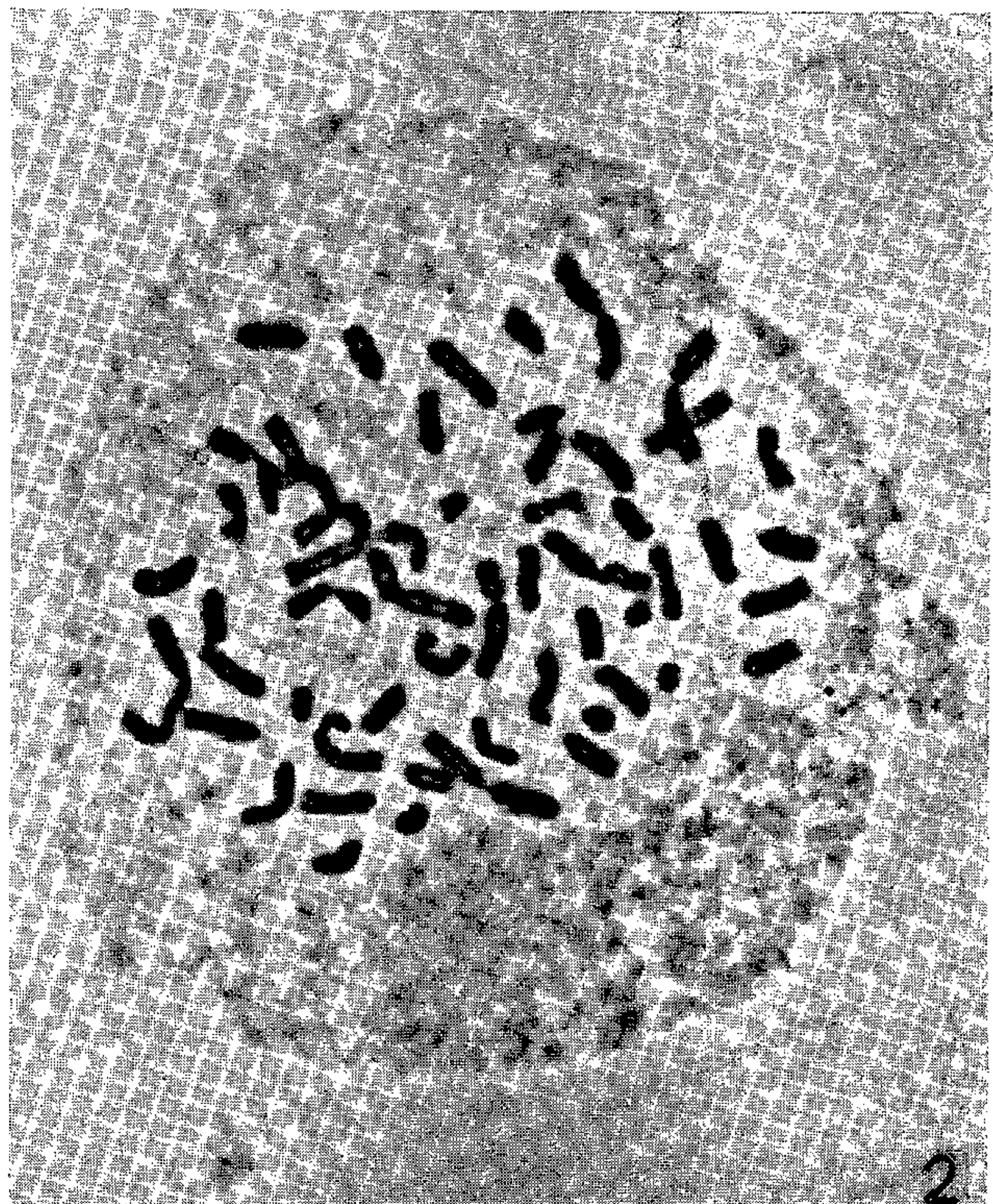
(8) T. C. Hsu et D. J. Merchant, *J. Nat. Cancer Inst.*, 26, 1961, p. 1075.

(9) R. Dulbecco et M. Vogt, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 1617.

(10) V. J. Evans, J. C. Bryant, W. T. McQuilkin, M. C. Fioramonti, K. K. Sanford, B. B. Westfall et W. R. Earle, *Cancer Res.*, 16, 1956, p. 87.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)



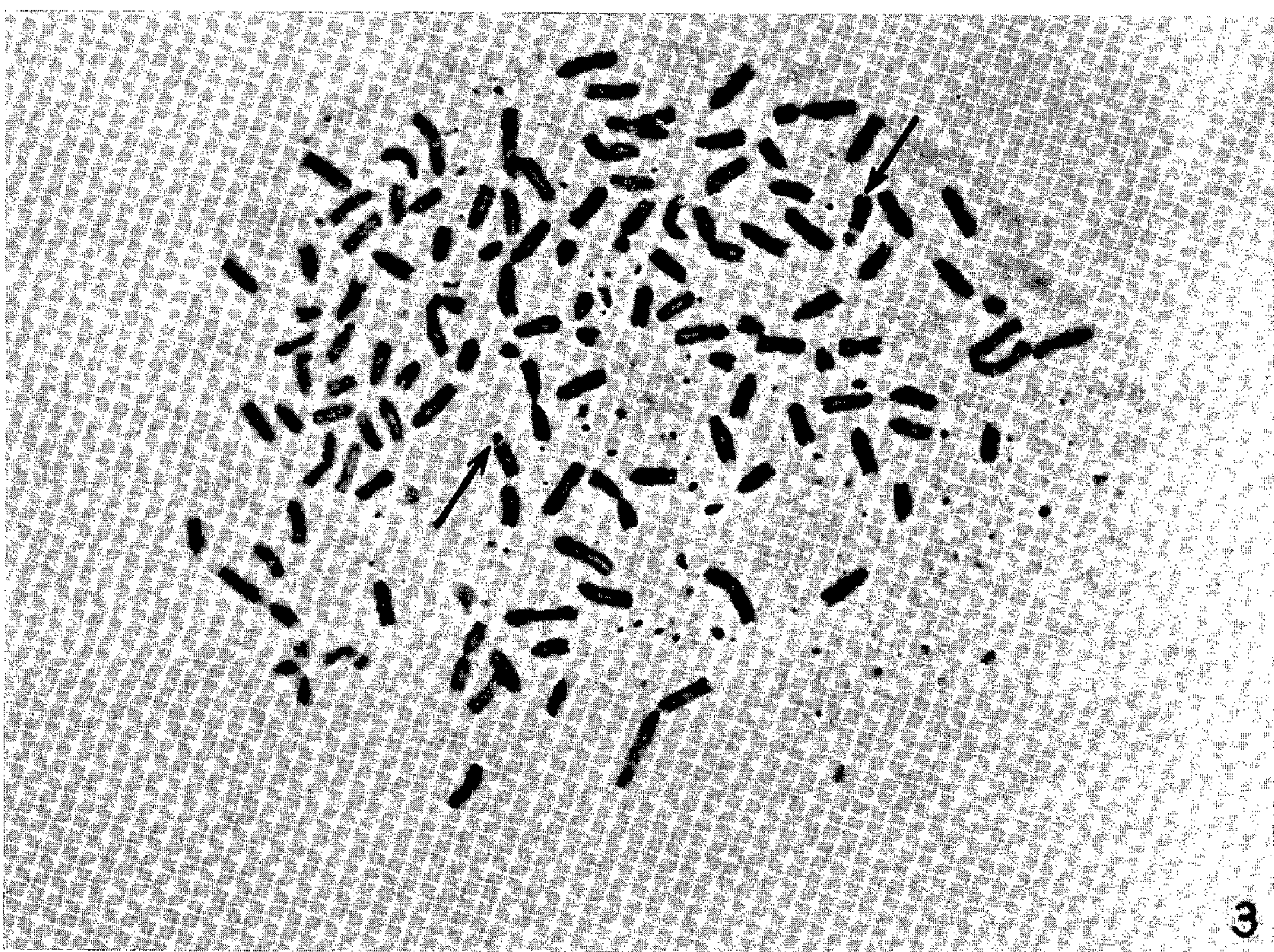




Fig. 1. — Cellule de la lignée Py 198-1 à 75 ou 76 chromosomes acrocentriques. Les flèches indiquent deux chromosomes à différenciations hétérochromatiques proximales particulièrement nettes.

Fig. 2. — Cellule de la lignée NCTC 2555 à 57 chromosomes, dont 16 métacentriques.

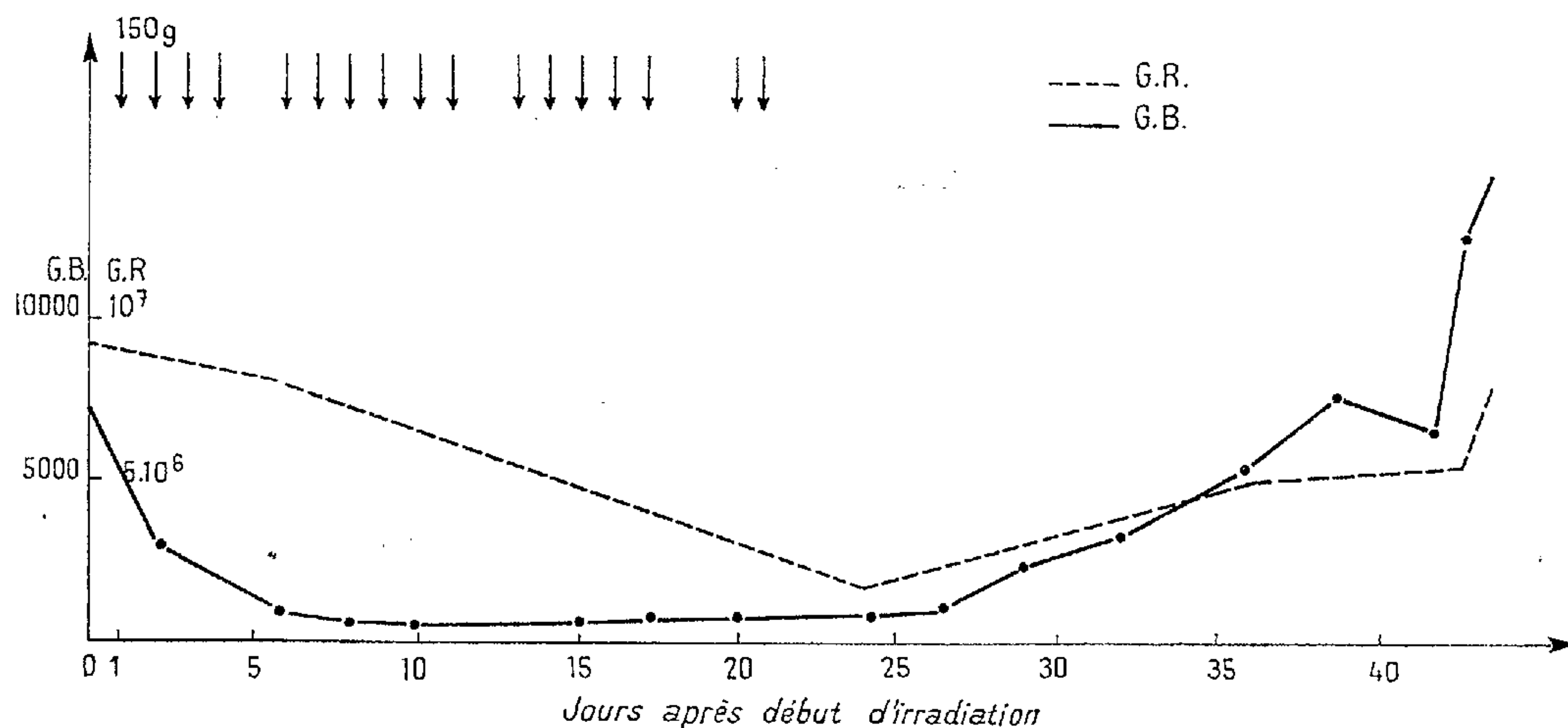
Fig. 3. — Cellule hybride à 117 chromosomes, dont 14 métacentriques et deux acrocentriques marqueurs de Py 198-1 (flèches).

RADIOBIOLOGIE. — *Effet sur les tissus hématopoïétiques et les cellules sanguines, d'irradiation sub-totale par séances quotidiennes répétées pendant un mois.* Note (*) de M. **Maurice Tubiana** et M$^{me}$ **Émilia Frindel**, présentée par M. Léon Binet.

Des souris reçoivent chaque jour, pendant quatre semaines, 150 r, une des pattes postérieures étant protégée. Le nombre de leucocytes diminue pendant la première semaine puis se stabilise. L'activité fonctionnelle de la moelle des régions non irradiées, d'abord supérieure à la normale, devient ensuite inférieure à la normale. Ce phénomène est vraisemblablement lié à des migrations constantes des cellules souches des tissus irradiés vers les tissus non irradiés et *vice versa*.

De récents travaux (1) ont montré que lors d'irradiations totales de rats, répétées quotidiennement pendant de longues périodes, le nombre des leucocytes circulant atteint au bout de quelques séances un niveau stable. Nous avons repris ces expériences en effectuant des irradiations sub-totales car la protection d'un secteur, même petit, des territoires médullaires modifie notablement l'effet déterminé par une irradiation unique (2), (3).

*Technique.* — 118 souris Swiss, réparties en cinq lots, sont irradiées par rayons X de 220 kV (CDA : 0,75 mm Cu; débit : 40 r/mn). Pendant l'irradiation les souris sont attachées sur une planche individuelle et l'une




Courbe de l'évolution du nombre des globules blancs et des globules rouges chez des souris irradiées à 150 r/jour avec une patte postérieure protégée.

des pattes postérieures, protégée par une cache en plomb, reçoit moins de 0,5 % de la dose. 150 r sont délivrés par séance, celles-ci sont répétées 6 jours par semaine. La dose totale varie entre 1950 et 3450 r suivant les lots.

L'état histologique de la moelle dans les régions irradiées et protégées est étudié sur des souris sacrifiées. L'activité fonctionnelle est évaluée par mesure de l'incorporation dans l'os du $^{59}$Fe qui a été injecté 3 h aupa-

ravant par voie intraveineuse, après avoir été incubé avec du plasma de souris. Chaque mesure correspond à la moyenne obtenue, sur cinq souris témoins ou cinq souris irradiées.

Les numérations sont effectuées quotidiennement dans les séries I et II, trois fois par semaine sur cinq souris prises au hasard dans les autres séries.

*Résultats.* — 1° L'évolution du nombre de leucocytes est donnée par le tableau et la figure. Le nombre de leucocytes atteint, en environ 7 jours, une valeur minimale, puis reste stable jusqu'à la fin de la série d'irradiation. Il remonte assez rapidement à partir du 4$^e$ jour après la fin de l'irradiation.

Quatre jours après le début de l'irradiation, la moelle irradiée est, au point de vue histologique, en régression partielle avec des zones riches, la moelle protégée paraît alors très riche. La mesure de la radioactivité de la moelle à la même époque montre une hyperactivité de la moelle protégée : alors que l'incorporation du $^{59}$Fe dans la patte postérieure (fémur et tibia) d'une souris normale, est de 2,5 % de la radioactivité totale du corps, elle atteint dans la patte protégée 5,6 % et est de 3,2 % dans la patte irradiée.

| | Séries | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| Nombre de souris...... | 19 | 20 | 20 | 19 | 20 |
| Nombre de G. B. avant l'irradiation ......... | 8 500 | 8 300 | 8 000 | 7 400 | 5 400 |
| 3 jours après le début... | 1 000 | 1 200 | 1 300 | 2 500 | 1 700 |
| 7 jours après le début... | 600 | 600 | 1 100 | 600 | 1 100 |
| Après la 1$^{re}$ semaine et jusqu'à la fin de l'irradiation.............. | entre 100 et 600 | entre 200 et 500 | entre 400 et 700 | entre 400 et 500 | entre 300 et 600 |
| Dose totale d'irradiation (r)................. | 3 450 | 3 450 | 1 950 | 2 700 | 2 700 |

Un jour après la dernière séance d'irradiation, la moelle du fémur irradié est appauvrie, surtout aux épiphyses, hémorragique et riche en mégacaryocytes. La moelle protégée paraît riche avec de très nombreux mégacaryocytes, mais l'incorporation du $^{59}$Fe n'est plus que de 1,98 % dans la patte protégée et 1,2 % dans la patte irradiée.

Quatre jours après la fin des irradiations, la moelle irradiée paraît histologiquement encore appauvrie, l'incorporation du $^{59}$Fe est de 2,8 % dans la patte irradiée et de 4 % dans la patte protégée.

2° Dans le lot I, la mortalité est élevée en cours d'irradiation puisque la moitié seulement des souris survit lors de la dernière séance d'irradiation. L'addition de la terramycine à l'eau de boisson et une répartition des souris à raison de 4 par cage, au lieu de 10, réduit la mortalité dans les

séries ultérieures. Cependant celle-ci demeure élevée au cours des trois mois succédant à la fin de l'irradiation, bien que la formule sanguine soit alors redevenue normale.

*Discussion.* — Le nombre des leucocytes reste stable à partir d'environ le septième jour après le début de l'irradiation. Ceci indique que la production reste dès lors constante malgré la poursuite de l'irradiation, il n'y a donc ni hyperplasie compensatrice des territoires non irradiés, ni accentuation de l'hypoplasie des territoires irradiés. Le nombre des leucocytes circulant est alors le vingtième du nombre normal, bien qu'environ 10 % des tissus hématopoïétiques soient protégés contre toute action directe des radiations et que l'hématopoïèse jugée sur l'incorporation du $^{59}$Fe de la moelle ne soit pas nulle dans les régions irradiées. L'incorporation du $^{59}$Fe dans la moelle protégée confirme que son activité fonctionnelle est diminuée.

Cet effet indirect est peu vraisemblablement dû à des facteurs humoraux libérés par les tissus irradiés, car il ne s'observe pas après irradiation unique (2) ni après quatre séances d'irradiation. Il est plus vraisemblablement lié à des migrations de cellules médullaires. Celles-ci sont souvent invoquées pour les tissus lymphopoïétiques. La migration de cellules souches hématopoïétiques des tissus non irradiés vers les tissus irradiés permet seule de comprendre la restauration de l'activité médullaire (3).

Cependant, le départ hors de la patte protégée de cellules souches intactes, ne suffit pas à expliquer les faits observés et il semble qu'existe un afflux dans les territoires médullaires non irradiés, de cellules souches lésées provenant des territoires irradiés. Ainsi, lors de chaque irradiation, une certaine proportion de cellules souches est protégée mais des migrations cellulaires constantes empêcheraient la formation d'une hyperplasie localisée.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) A. H. Pontifex et L. F. Lamerton, *Brit. J. Radiology*, 33, 1960, p. 736.

(2) L. F. Lamerton et C. F. Baxter, *Brit. J. Radiology*, 28, 1955, p. 87.

(3) V. P. Bond et E. S. Cronkite, *Ann. Rev. Physiol.*, 19, 1957, p. 299.

[*Travail de l'Institut Gustave Roussy, Villejuif (Seine)*].

RADIOPHYSIOLOGIE. — *Des conditions requises pour obtenir des enregistrements précis en cinédensigraphie et en électrokymographie.* Note (*) de M. **Maurice Marchal** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

A notre connaissance le premier chercheur qui ait eu l'idée de placer une cellule photoélectrique devant l'image radioscopique du cœur, est von Kalocsay en 1933. De notre côté c'est en novembre 1934 que nous enregistrons le pouls de l'artère pulmonaire pendant la radioscopie d'un malade en plaçant une cellule photoélectrique devant l'image des hiles. L'électrocardiogramme du malade était enregistré simultanément (Service de Cardiologie de l'hopital Tenon). Heckmann en Allemagne faisait les mêmes recherches sur le cœur en 1936. Nous réussissons à obtenir les premières courbes du pouls des petites artérioles périphériques des poumons en 1945. C'est là, le premier enregistrement d'un phénomène radiologique invisible, même avec les amplificateurs de brillance les plus modernes ([1]). Rappelons que ceux-ci n'ont qu'un pouvoir d'amplification de 3 000 alors que les multiplicateurs d'électrons ont un pouvoir d'amplification de plusieurs millions.

Nous avons appelé notre méthode cinédensigraphie car elle enregistre la cinétique et les variations de densité des parenchymes examinés en rayons X.

*Étalonnage.* — Un étalonnage automatique devenait absolument nécessaire si l'on voulait connaître l'amplitude réelle de la pulsation *in vivo* déduite de la pulsation enregistrée photographiquement par la cinédensigraphie. Ce procédé réalisé en 1951 ([2]) peut être adapté au cœur à condition de centrer exactement le milieu de la fente sensible de la cellule sur le bord cardiaque. La résiduelle 100 périodes présente alors une largeur qui est proportionnelle à la quantité de rayons X qui traversent le sujet et en comparant cette largeur à l'amplitude du cinédensigramme cardiaque, on peut calculer l'amplitude pulsatile *in vivo* en millimètres. Le passage de la position « étalonnage » à la position « enregistrement » est instantané. Il est inutile de déplacer la cellule photoélectrique ou le sujet ou un dispositif quelconque. Tout se fait par voie électronique, contrairement à l'électrokymographie.

*Le rayonnement de Rœntgen utilisé en cinédensigraphie* doit être aussi stable et aussi pur de parasites électriques que possible. C'est dire d'emblée que les rayons X des appareils médicaux conviennent difficilement. Pourtant il est souvent nécessaire de s'accommoder des appareils existants. Dans ce cas, il faut :

1° Stabiliser le courant d'alimentation par un transformateur à fer saturé placé directement sur le réseau.

2° Pour éliminer le 100 ou 50 périodes de la porteuse il faut placer en dérivations sur les câbles H.T. du tube des condensateurs reliés à la Terre.

3° Une méthode publiée par nous en 1946 (3) et adoptée à l'étranger, consiste à placer dans le rayonnement X, avant la traversée du malade, une deuxième cellule photoélectrique et à la monter en opposition avec la cellule enregistreuse. Par l'opposition de phase, on arrive à supprimer une grande partie de la porteuse et les filtres nécessaires peuvent être peu absorbants.

4° Mais la méthode idéale est celle qui ne nécessite aucun filtre, de sorte que les divers phénomènes biologiques peuvent être reproduits sans aucune déformation ni aucun retard chronologique. Pour cela, il faut alimenter le tube à rayons X par un générateur de haute tension à 80 kV, rigoureusement *continu* avec une stabilisation électronique de 1 ‰ au moins. Ces générateurs ont été réalisés par les chercheurs du C.N.R.S. mais les moyens de nos laboratoires ne nous permettent pas de les acquérir.

5° Actuellement on utilise comme moyen de transformation des rayons X en lumière visible, des écrans fluorescents. Ceux-ci ont une rémanence, il faudrait donc des scintillateurs à réponse instantanée dont le domaine de sensibilité soit voisin de 80 kV afin d'avoir un rapport de transformation acceptable. Les scintillateurs existants sont faits pour plusieurs centaines de kilovolts.

Or, à notre connaissance aucun des laboratoires existants dans le monde, n'a utilisé le générateur X à courant continu stabilisé combiné avec le scintillateur instantané du domaine des 80 kV. Nous pouvons dire sans crainte de nous tromper que l'enregistrement des contractions mécaniques du cœur n'a jusqu'à présent jamais été effectué avec précision et fidélité. En somme, les appareils futurs devront être capables d'enregistrer les plus faibles impulsions en rayons X en laissant passer au moins les fronts raides d'une durée d'environ 1/1000$^e$ (un millième) de seconde sans déformation. Ce seront les premiers cinédensigraphes (avec étalonnage automatique) de haute précision.

*Doses des Rayons X utilisées et protection des malades.* — Pour exposer le moins possible les malades aux rayons X, nous conseillons les photomultiplicateurs les plus sensibles. Certains ont un coefficient d'amplification de 500 millions. Ainsi la quantité suffisante de rayons X est si faible que la fluorescence de l'écran n'est pas visible dans l'obscurité, même pour un radiologue entraîné. D'autre part, le champ d'irradiation X sera aussi petit que possible par exemple $5 \times 5$ cm. Dans ces conditions, on peut dire que la quantité de rayons X utilisée pour un examen cinédensigraphique des poumons ou du cœur est environ le 1/30$^e$ ou le 1/50$^e$ de la dose utilisée au cours d'une seule radioscopie médicale des poumons.

Il n'est pas indiqué de diminuer le kilovoltage, il vaut mieux utiliser 90 kV que 50 kV, pour la protection des malades avec des rayons durs, car l'absorption dans les tissus est bien plus faible pour un même résultat

photoélectrique. D'autre part, il ne faut pas utiliser une faible quantité de milliampères. 0,5 mA est contre-indiqué car la fluctuation de l'émission des électrons dans le tube à rayons X devient grande et le bruit de fond considérable. Il vaut mieux prendre 80 à 90 kV 2 mA mais en ajoutant 1 mm de cuivre et 5 mm d'aluminium comme filtre. Ainsi le rayonnement est très affaibli, mais homogénéisé, et encore décelable par un bon photomultiplicateur et surtout le bruit de fond est plus faible et la protection du malade plus grande.

*En conclusion*, notre technique est la suivante pour la cinédensigraphie du cœur et des vaisseaux :

1° Utilisation d'un générateur de rayons X à courant continu stabilisé au minimum à 1 °/₀₀, permettant de supprimer tous les filtres électroniques et utilisation de scintillateurs sensibles à 80 kV

2° Enregistrement de face pour la crosse de l'aorte, enregistrement en oblique antérieure droite à 15° pour l'artère pulmonaire.

3° Enregistrement successif : en inspiration forcée, en apnée moyenne

4° Si nécessaire enregistrer : 1° en horizontale, 2° en position de Trendelenburg et 3° en Valsalva.

5° Enregistrement directement sur le ventricule droit et sur le ventricule gauche dans des *régions homologues* des deux ventricules, c'est-à-dire à la même distance de la pointe du cœur.

6° Lecture des densigrammes entre le sommet de l'onde R de l'électrocardiogramme pris simultanément et le sommet de l'accident $\rho_2$ correspondant au début de la contraction isotonique.

Si celui-ci est invisible, provoquer son apparition par un enregistrement à petite amplitude pendant la respiration brusque pour décaler la courbe. Reporter alors ce point sur le cinédensigramme à grande amplitude, ce qui permet de dépister la précession ventriculaire gauche dans l'hypertension de l'artère pulmonaire.

7° Si nécessaire, faire une épreuve d'effort tel que le step-test classique et enregistrer avant et après l'effort, pour mettre en évidence une hypertension légère dans la petite circulation.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) M. MARCHAL, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 973.

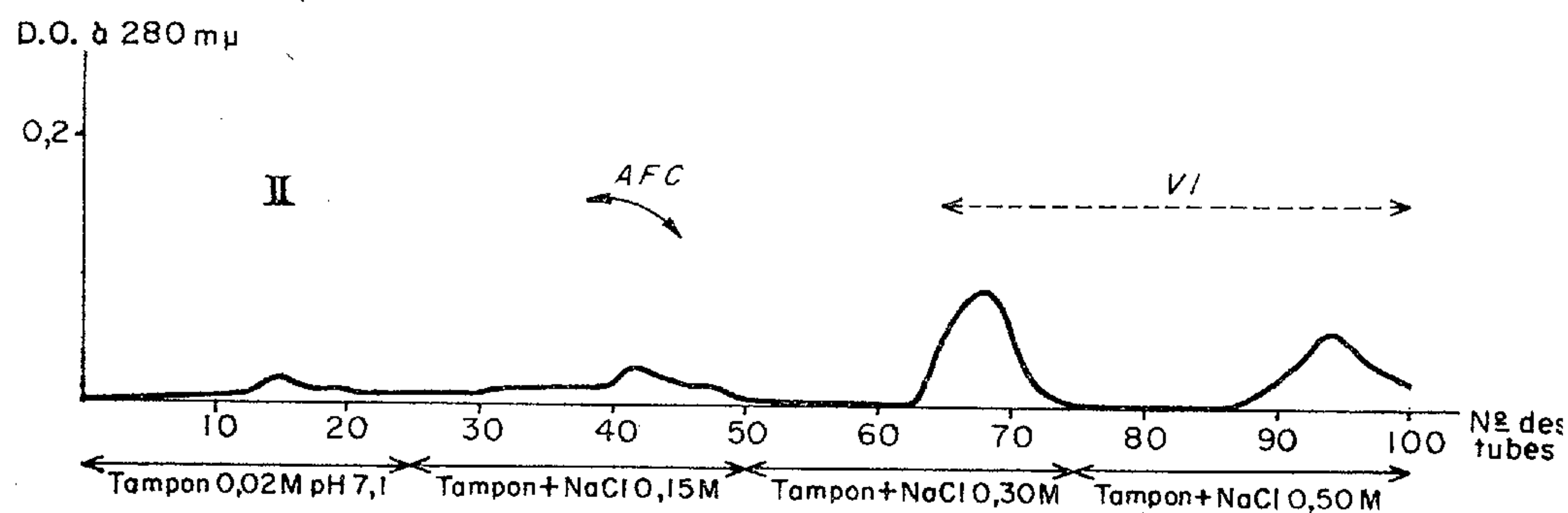
(2) M. MARCHAL, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 458 et 253, 1961, p. 3084.

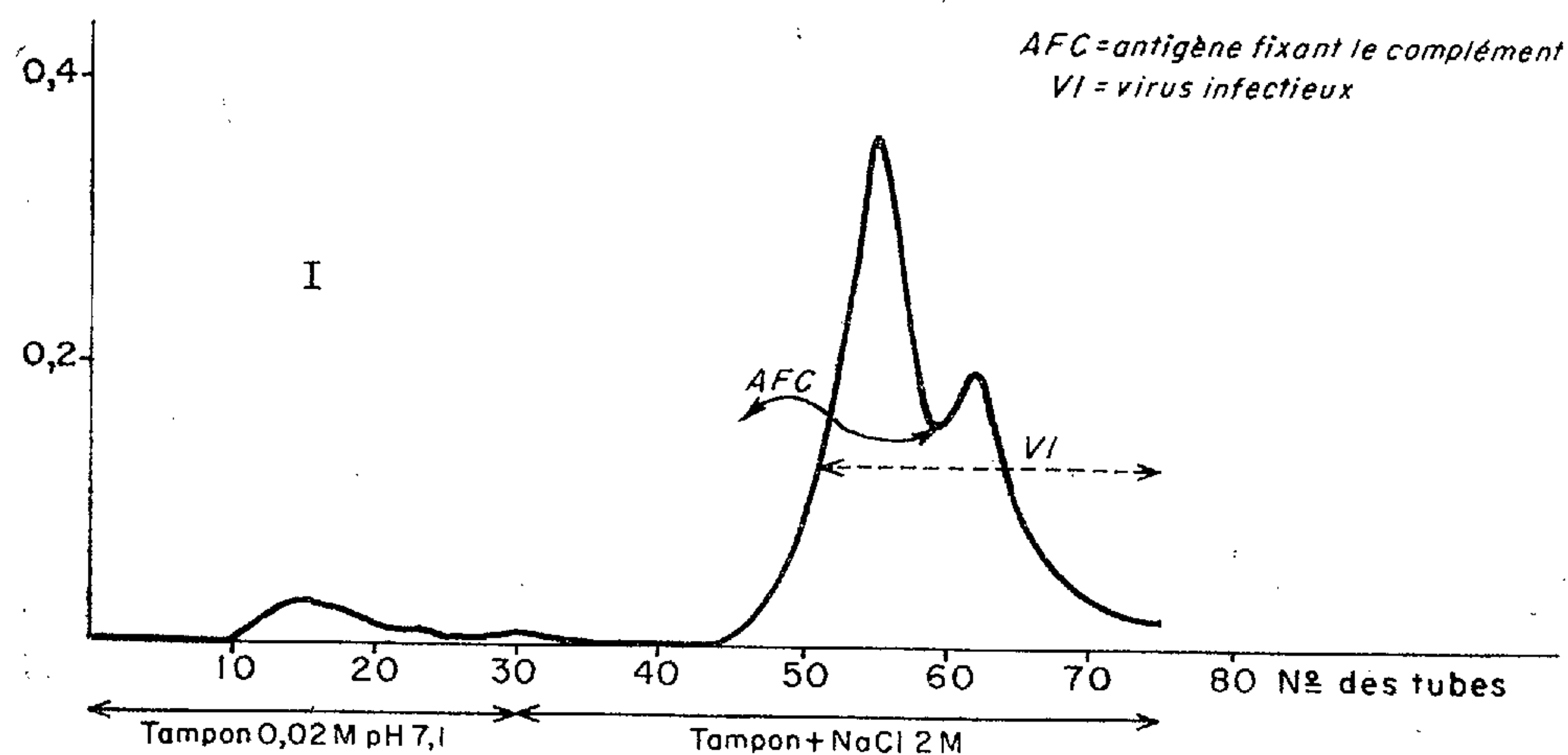
(3) Brevet M. Marchal, 1946.

VIROLOGIE. — *Séparation chromatographique des pouvoirs antigénique et infectieux du virus herpétique.* Note (*) de M. **Jean-Louis Delsal** et Mme **Françoise Depoux-Artzet**, présentée par M. Pierre Lépine.

Le matériel herpétique contenant à la fois antigène fixant le complément et virus infectieux est soumis à une séparation chromatographique sur diéthylamino-éthylcellulose. L'élution sélective par le chlorure de sodium à 0,15 et 0,30 M respectivement permet la séparation effective et rigoureuse de ces deux éléments. L'antigène ainsi purifié peut être étudié par voie physicochimique.

L'antigène herpétique fixant le complément est préparé sur cultures cellulaires [cellules de rein de lapin, selon une méthode décrite par l'un de nous ([1])]. Elle consiste en l'extraction du matériel antigénique *intra-cellulaire* dans un volume réduit, par congélations-décongélations sucessives. On opère ainsi une concentration de 500 fois.




L'antigène ainsi concentré et préparé à partir de la souche IP 59-3055 est soumis à une chromatographie à + 4° sur colonne de diéthylamino-éthylcellulose, selon une méthode déjà décrite ([2]).

Une des expériences préliminaires (*fig.* 1) nous a montré que les tubes du début du gradient contenaient de l'antigène sans virus infectieux.

Après un deuxième stade où l'on a étudié l'élution par concentration croissante en chlorure de sodium, il a été trouvé que la totalité de l'antigène s'éluait avec une concentration en chlorure de sodium de 0,15 M dans le tampon phosphaté 0,02 M pH 7,1, alors que le virus infectieux était élué avec des concentrations supérieures de chlorure de sodium (*fig.* 2).

La séparation est donc complète, et le graphique de la figure 2 montre assez le degré de pureté obtenu.

La densité optique de chacune des fractions éluées est mesurée à 2 800 mμ et leurs titres antigéniques et infectieux déterminés d'une part par fixation du complément, d'autre part sur cultures cellulaires ([3]).

A notre connaissance, la seule tentative de chromatographie du virus herpétique est celle de Taverne et Wildy ([4]) pratiquée sur colonne de phosphate de calcium. La nature différente de l'adsorbant rend difficile la comparaison des résultats obtenus, de même que l'origine différente des antigènes (liquides amniotiques infectés, le mode d'élution de l'activité antigénique des préparations virulentes sur cellules HeLa n'étant pas rapporté). Cependant, ces auteurs signalent l'élution à deux concentrations différentes en tampon phosphaté de l'activité fixant le complément (0,2 M), qui apparaît là aussi en premier lieu, et ensuite du pouvoir infectieux (0,4 et 0,8 M).

La chromatographie s'est donc révélée un procédé efficace de séparation de l'antigène fixant le complément et du virus infectieux. Toutes ces expériences confirment l'existence, à côté de la particule infectieuse, d'une particule de propriété de surface différente. Polley en a apporté une autre preuve encore dans une étude de la sensibilité respective de ces deux particules au formol ([5]) et au rayonnement γ ([6]). L'étude physicochimique de cette particule antigénique, mais non infectieuse, reste à faire.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) F. Artzet, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 777.
([2]) J.-L. Delsal, P. Lépine et V. Sautter, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 290.
([3]) F. Artzet, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1961, p. 21.
([4]) *Nature*, 184, 1959, p. 1655.
([5]) *Canad. J. Microbiol.*, 6, 1960, p. 515.
([6]) *Canad. J. Microbiol.*, 7, 1961, p. 135.

*(Service des Virus, Institut Pasteur.)*

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1961.

(*Suite.*)

*Catalogue photographique du ciel. Zone Uccle-Paris.* (Déclinaisons entre $+33^{\circ}$ et $+36^{\circ}$.) Vol. I. *Coordonnées rectilignes des étoiles des clichés centrés sur la déclinaison* $+34^{\circ}$ (1900,0). Paris, 1960; 1 vol. 27 cm.

*Festschrift zum 150 Jährigen bestehen des Verlages und des graphischen Betriebes B. G. Teubner*, 1811-1961. Leipzig, 1961; 1 vol. 27,5 cm.

*Zvoukovoĭ stroĭ, tatarskogo Iazyka* (Structure phonique du langage tatare), par Ch. Baĭtchoura. Kazan, Publications de l'Université, 1959; 1 vol. 22 cm.

*Zlaki Tatarskoĭ A. S. S. R.* (*Opredelitel'*) (Graminées de Tatarie, Nomenclature), par M. V. Markov. Kazan, Publications de l'Université, 1960; 1 fasc. 22 cm.

*Sposoby podbora Koeffitsientov v khimitcheskikh ouravnenijakh* (Méthodes de sélection des coefficients dans les équations chimiques), par L. G. Berg, S. D. Gromakov, I. V. Zoroatskaja, I. N. Averko-Antonovitch. Kazan, Publications de l'Université, 1959; 1 vol. 22 cm.

*Paleogeografija tchetvertitchnogo perioda S. S. S. R. K VI Kongressei I. I. V. K. V. A. v Pol'che* (Paléogéographie de la période quaternaire en U. R. S. S., pour le VI[e] Congrès international de l'Association pour l'étude du quaternaire en Pologne). Moscou, Publications de l'Université, 1961; 1 vol. 26,5 cm.

*Khimija belka.* I. (Chimie de l'albumine), par M. V. Lomonosof. Moscou, Université d'État, 1961; 1 vol. 26,5 cm.

*Morfogenez rasteniĭ* (Morphogenèse des végétaux), T. I et II, par M. V. Lomonosof. Moscou, Publications de l'Université, 1961; 2 vol. 26,5 cm.

*Issledovanija v oblasti Khimii urana* (Recherches dans le domaine de la chimie de l'uranium), par Vikt. I. Spitsyn. Moscou, Publications de l'Université, 1961; 1 vol. 27 cm.

*Injenernaja geologija S. S. S. R.* I. (Géologie appliquée), par Yvan Vasil'evitch Popov. Moscou, Publications de l'Université, 1961; 1 vol. 22 cm.

*Paleobotanitcheskiĭ atlas* (Atlas paléobotanique), par Vladimir Vasil'evitch Drouchtchits et Tamara Antonovna Iakoubovskaja. Moscou, Publications de l'Université, 1961; 1 vol. 29,5 cm.

Applications des sciences nucléaires. 1. *La libération de l'énergie nucléaire*, par Marc Lefort. Préface de Francis Perrin. 2. *Dangers des radiations atomiques. Éléments de protection*, par Raymond Devoret. Préface de Raymond Latarjet. 3. *Les isotopes radioactifs en médecine*, par Michel De Visscher et Christian Beckers. Préface de M. Tubiana. Louvain, Albert De Visscher et, Paris, Gauthier-Villars, 1961; 3 vol. 15,5 cm.

Collection de logique mathématique. Série A. XVII. *Fonctions récursives*, par ANDRZEJ GRZEGORCZYK. Paris, Gauthier-Villars et, Louvain, E. Nauwelaerts, 1961; 1 vol. 25 cm.

*Connaissance des temps ou des mouvements célestes pour l'an* 1962 *à l'usage des astronomes et des navigateurs*, publié par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 24,5 cm.

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'air. *Recherches sur l'hydrodynamique*, par PIERRE DUHEM. Nouvelle édition avec une préface de JOSEPH KAMPÉ DE FÉRIET. Paris, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, 1961; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Joseph Kampé de Fériet).

Extrait des *Annales de géophysique*, tome 17, nº 2, 1961. *Radio-echo observations of the aurora in Terre Adélie*, by K. BULLOUGH. Paris, Comité central des expéditions scientifiques; 1 fasc. 27 cm.

*Vorlesungen über Funktionentheorie*, von ALEXANDER DINGHAS. Berlin, Gottingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1961; 1 vol. 24 cm.

*Studies on Fruit body formation of* Psilocybe panæoliformis *Murrill in pure culture*, by TAKASHI URAYAMA. Miyazaki University, Memoirs of the Faculty of liberal arts and education, vol. 9, 1960; 1 fasc. 26 cm.

*Das Wuchshormon des Fruchtkörpers von* Agaricus campestris *L.* (Vorläufige Mitteilung), von TAKASHI URAYAMA. Reprinted from *The Botanical Magazine*, Tokyo, vol. 69, nºs 817-818, 1956; 1 feuille 26 cm.

*Preliminary note on the stimulative effect of certain specific Bacteria upon fruit body formation in* Psilocybe panæoliformis *Murrill*, by TAKASHI URAYAMA. Extrait de *Bot. Mag.*, Tokyo, vol. 70, 1957; 1 feuille 26 cm.

*On the spore germination of* Agaricus bisporus (*Lange*) *Sing. in pure culture*, by TOKASHI URAYAMA. Reprinted from *Trans. Japan Mycol. Soc.*, vol. II, nº 5, 1960; 1 feuille 26 cm (en langue japonaise).

*Damage of* Coptotermes formosanus *Shiraki upon fruit Bodies of* Agaricus bisporus (*Lange*) *Sing.*, by TAKASHI URAYAMA. Miyazaki University, Memoirs of the Faculty of liberal arts and Education, vol. 10, 1960; 1 feuille 26 cm.

*On the culture tubes for making the spawns of some mushrooms* (Agaricus bisporus, etc.), by TAKASHI URAYAMA. Miyazaki University, Memoirs of the Faculty of liberal arts and Education, vol. 11 1960; 1 feuille 26 cm (en langue japonaise).

*Un grand opticien normand : Alexandre Durand* 1869-1954, par ALAIN DESFOURS. Levretot, Manche, 1961; 1 fasc. multicopié 21 cm.

*Rentgenografija metaliv* (Analyse spectrale des métaux), par G. P. KROUCHTA. Université de Lvov, 1959; 1 vol. 22,5 cm.

*Kristalografija* (Cristallographie), par G. M. POPOV et I. I. CHAFRANOVS'KIĬ. Université de Lvov, 1959; 1 vol. 22,5 cm.

*Metasomatitchni outvorennja u voulkanitchnikh porodakh zakarpattja* (Formations métasomatiques dans les roches volcaniques de la région des Karpathes), par ERIK ALEKSANDROVITCH LAZARENKO. Université de Lvov, 1960; 1 vol. 23 cm.

(*A suivre.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 8 JANVIER 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

---

## CORRESPONDANCE.

La **Société des études de la Province de Mozambique** adresse une Note sur son activité depuis sa fondation, en 1930.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Henri Besairie** adresse à l'Académie un fascicule des *Annales géologiques de Madagascar* contenant son mémoire intitulé : *Les ressources minérales de Madagascar.*

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Jacques Bourcart** : Territoire des Terres australes et antarctiques françaises. Comité national français des recherches antarctiques. *Carte géologique de l'Antarctique* au 1/10 000 000e, par M. André Cailleux;

par M. **Roger Heim** : Encyclopédie biologique. LVIII. *Flore de l'Afrique du Nord* (*Maroc, Algérie, Tunisie, Tripolitaine, Cyrénaïque et Sahara*), par **René Maire**, publiée par les soins de Pierre Quézel. Volume VII : *Dicotyledonæ.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Académie des sciences de Lettonie. *Resoursy pentozansoderjachtchego syr'ja v S. S. S. R.* (*Ressources en matières premières contenant du pentosane*).

2° Id. Bibliothèque fondamentale. Savants de la Lettonie soviétique. *Akademikis Gustavs Vanags. Biobibliografija. — Akademike Lidija Liepina. Biobibliografija.*

3° Id. Institut de synthèse organique. *Tsiklitcheskie β-diketony* (*β-dicétones cycliques*).

4° Id. MARIJA VLADISLAVOVNA CHIMANSKAJA, VALENTINA ALEKSANDROVNA SLAVINSKAJA. *Analititcheskoe opredelenie fourfourola (Détermination analytique du furfurol).*

5° *Pacific science association. Its history and role in international cooperation,* by A. P. ELKIN.

6° Tenth Pacific science congress, Honolulu, Hawaii, 1961. *Abstracts of symposium papers. — Program. — Circular of information.*

Il signale également un fascicule multicopié :

Tenth Pacific science congress. *List of members, by countries, in alphabetical order and list of international organizations represented.*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉDECINE. — *Vaccination antipoliomyélitique par voie orale avec le vaccin à virus atténué (souches Sabin) à partir de l'âge de trois mois.* Note (*) de M. **Robert Debré**, Mmes **Josette Celers** et **Victoria Drouhet**.

Les études immunologiques que nous avons pu réaliser dans la population infantile française et les données épidémiologiques nous conduisent à penser que l'âge de trois mois correspond à une baisse considérable du taux des anticorps passifs transmis de la mère à l'enfant. Nous avons vérifié par une de nos études portant sur 21 enfants que le vaccin atténué permettait d'acquérir dès cet âge une bonne protection. Les résultats sont excellents avec 90 % de conversion pour le type I, 100 % pour les types II et III.

Les campagnes de vaccination très étendues appliquées à près de 90 millions d'individus de tout âge ont prouvé que le vaccin vivant atténué absorbé par la bouche possédait à la fois une parfaite innocuité et une très grande efficacité. La commodité de son absorption rend aisée sa diffusion à des populations entières. Par ailleurs, il semble bien qu'il permette non seulement une bonne protection, comme le vaccin inactivé injecté sous la peau, mais en outre une résistance des muqueuses du tube digestif à la colonisation par les virus naturels; d'où l'espoir d'éliminer l'infection latente et patente dans une population. De hautes autorités sanitaires, comme celles de la Grande-Bretagne, envisagent d'en favoriser et généraliser l'emploi, malgré la bonne protection conférée par la vaccination sous-cutanée de vaccins inactivés et les excellents résultats observés sur l'épidémiologie de la poliomyélite.

Quelle que soit la conclusion prochaine concernant l'emploi de l'un ou l'autre vaccin, il est intéressant d'étudier les phénomènes qui suivent l'absorption buccale du vaccin vivant. D'autre part, le notable pourcentage (5 % de 0 à 1 an; 40 % de 1 à 4 ans) des poliomyélites du tout-petit, la gravité des cas observés chez les nourrissons est telle, par les troubles statiques et l'arrêt de croissance des membres qui s'ajoutent aux troubles moteurs, que la lutte contre la maladie à cet âge de la vie mérite d'être entreprise. Enfin les autorités sanitaires et les médecins d'enfants se soucient d'établir dans le premier âge un calendrier rationnel des vaccinations utiles, très nombreuses à présent.

Ces raisons nous ont conduit à étudier d'assez près le comportement de l'enfant tout jeune après vaccination orale avec le virus atténué de Sabin en raison des difficultés présumées de la production d'anticorps dans les premiers mois de la vie et de l'obstacle à cette production que représente la présence, dans les humeurs du nouveau-né, d'anticorps hérités de la

mère et transmis par voie placentaire, problème sur lequel M. Ramon a particulièrement attiré l'attention. Notre étude a été fondée sur les travaux immunologiques et épidémiologiques que différents auteurs et nous-même [1] avons pu réaliser et dont il résulte que l'âge de trois mois correspond à une baisse considérable du taux des anticorps transmis de la mère à l'enfant. Les enfants ont reçu, avec l'accord de leur mère, chaque type de virus-vaccin préparé avec les souches atténuées du Docteur Albert Sabin et fourni par le Medical Research Council de Londres, à six semaines d'intervalle : le type I à 3 mois, le type III à 4 mois et demi et le type II à 6 mois. L'élimination intestinale des virus a été vérifiée, après une recherche préalable avant l'ingestion du virus, tous les deux, trois jours, pendant deux semaines.

L'isolement des virus à partir des selles est effectué sur des cultures de cellules rénales de singe [2]. Les isolements positifs sont identifiés à l'aide des sérums neutralisants antipoliomyélitiques de types I, II, III; en cas d'association de plusieurs types de virus poliomyélitiques ou d'autres virus entériques, la dissociation virale est effectuée à l'aide de mélanges d'antisérum standard.

Les études sérologiques ont consisté à titrer les anticorps chez la mère à la fin de la grossesse, puis dans le sang du cordon, enfin chez l'enfant à trois mois avant la vaccination, puis après celle-ci, à sept mois.

La recherche et le titrage des anticorps neutralisants sont effectués par la méthode de l'effet cytopathogène. Les sérums sont dilués de deux en deux et les titres sont exprimés par la réciproque de la dilution du sérum. L'examen des sérums concernant le même enfant est effectué le même jour.

Notons tout d'abord qu'il n'a pas été observé le moindre accident ou incident.

*Voici les résultats, d'abord pour ce qui concerne l'élimination du virus ingéré par les selles.*

D'abord, pour le virus ingéré le premier, celui du type I, 18 enfants sur 21 ont éliminé le virus au moins pendant deux semaines. Chez deux, le virus ne s'est pas multiplié, l'un d'entre eux a présenté du virus en petite quantité le deuxième jour seulement après l'absorption. Un troisième enfant était contaminé par le virus I le jour de la vaccination (infection latente) et a éliminé ce type de virus naturel pendant 42 jours. Parmi les 18 enfants chez lesquels le virus s'est multiplié, 3 l'éliminaient encore au bout de six semaines quand ils ont reçu le virus du type III. L'élimination est restée double (virus I et III) pendant 48 h, puis le virus I a disparu des selles.

Pour le virus du type III, la multiplication dans l'intestin a été vérifiée dans 21 cas sur 21 et a été contrôlée jusqu'au 13e ou 15e jour. Ici encore le virus de type III persistait dans les selles à la 6e semaine chez 9 enfants au moment de l'ingestion du virus du type II. Là encore, au bout de 24 à 48 h, la multiplication du type II est devenue prédominante.

TABLEAU I.

*Résultats virologiques et sérologiques pour le virus poliomyélitique de type I.*

| Numéro dossier. | Titre des anticorps neutralisants. | | | | | Élimination virale : Durée | | Immunisation post-vaccinale. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sérum mère. | Sérum cordon. | Sérum enfant. | | | | | |
| | | | A 3 mois. | A 7 mois. | | | | |
| | | | | Titre (*) théorique. | Titre réel. | 2 sem. | > 2 sem. | |
| 8...... | 128 | 8 | 0 | 0 | 2 048 | | + | + |
| 19...... | 256 | | 4 | 0 | 2 048 | | + | + |
| 21...... | 64 | 64 | 8 | 0 | 2 048 | | + | + |
| 7...... | 128 | 128 | 16 | 0 | 2 048 | + | | + |
| 2...... | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 024 | + | | + |
| 39...... | 128 | 16 | 0 | 0 | 1 024 | + | | + |
| 32...... | 64 | 64 | 8 | 0 | 1 024 | — | | + |
| 41 ...... | 128 | 128 | 8 | 0 | 1 024 | + | | + |
| 27...... | 1 024 | 1 024 | 16 | 0 | 1 024 | | + | + |
| 37...... | 64 | | 16 | 0 | 1 024 | + | | + |
| 3...... | 512 | 512 | 32 | 2 | 1 024 | + | | + |
| 28...... | 1 024 | 1 024 | 64 | 4 | 1 024 | + | | + |
| 4...... | 2 | | 256 | 16 | 1 024 | Av. vacc. (**) | + | + ? |
| 22...... | 32 | 32 | 4 | 0 | 512 | + | | + |
| 36...... | 1 024 | >2 048 | 128 | 0 | 512 | + | | + |
| 24...... | 0 | 0 | 0 | 0 | 256 | + | | + |
| 26...... | 16 | 16 | 0 | 0 | 256 | + | | + |
| 25...... | 256 | 64 | 16 | 0 | 256 | + | | + |
| 23...... | 64 | 16 | 0 | 0 | 16 | + | | + |
| 16...... | 64 | 64 | 4 | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| 29...... | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 + (2e jour) | I + III | 0 |

(*) Le titre théorique est calculé au moment du contrôle post-vaccinal en raison d'une demi-vie de 28 jours.

(**) Virus poliomyélitique de type I présent dans les selles avant vaccination.

TABLEAU II.

*Résultats virologiques et sérologiques pour le virus poliomyélitique de type III.*

| Numéro dossier. | Titre des anticorps neutralisants. | | | | | Élimination virale : Durée | | Immunisation post-vaccinale. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sérum mère. | Sérum cordon. | Sérum enfant. | | | | | |
| | | | A 3 mois. | A 7 mois. | | | | |
| | | | | Titre (*) théorique. | Titre réel. | 2 sem. | > 2 sem. | |
| 41...... | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 024 | | + | + |
| 32...... | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 024 | + | | + |
| 27...... | 128 | 32 | 2 | 0 | 1 024 | + | | + |
| 23...... | 128 | 128 | 64 | 4 | 1 024 | | + | + |
| 28...... | 256 | 256 | 128 | 8 | 1 024 | | + | + |
| 22...... | 64 | 64 | 8 | 0 | 512 | | + | + |
| 29...... | 64 | 8 | 8 | 0 | 512 | | + | + |
| 4...... | 1 024 | | 64 | 4 | 512 | | + | + |
| 21...... | 128 | 128 | 128 | 8 | 512 | | + | + |
| 37...... | 2 | | 0 | 0 | 256 | + | | + |
| 36...... | 32 | 8 | 0 | 0 | 256 | — | | + |
| 8...... | 8 | 4 | 0 | 0 | 256 | + | | + |
| 39...... | 64 | 8 | 0 | 0 | 256 | — | | + |
| 19...... | 64 | | 4 | 0 | 256 | — | | + |
| 24...... | 256 | 256 | 4 | 0 | 256 | — | | + |
| 3...... | 64 | 64 | 8 | 0 | 256 | | + | + |
| 16...... | 256 | 1 024 | 128 | 8 | 256 | | + | + |
| 2...... | 32 | 32 | 8 | 0 | 64 | + | | + |
| 7...... | 128 | 128 | 16 | 0 | 64 | + | | + |
| 26...... | 64 | 32 | 0 | 0 | 64 | + | | + |
| 25...... | > 2 048 F. C. + | 2 048 | 256 | 16 | 64 | + | | + ? |

(*) Le titre théorique est calculé au moment du contrôle post-vaccinal en raison d'une demi-vie de 28 jours.

TABLEAU III.

*Résultats virologiques et sérologiques pour le virus poliomyélitique de type II.*

| Numéro dossier. | Titre des anticorps neutralisants. | | | | | Élimination virale : Durée | | Immunisation post-vaccinale. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sérum mère. | Sérum cordon. | Sérum enfant. | | | | | |
| | | | A 3 mois. | A 7 mois. | | | | |
| | | | | Titre (*) théorique. | Titre réel. | < 2 sem. | 2 sem. | |
| 27...... | 256 | 256 | 16 | 0 | 1 024 | | + | + |
| 36...... | 512 | 512 | 64 | 0 | 1 024 | | + | + |
| 21...... | 128 | 128 | 32 | 2 | 1 024 | | + | + |
| 8...... | 512 | 512 | 32 | 2 | 1 024 | | + | + |
| 2...... | 128 | 128 | 32 | 2 | 1 024 | | + | + |
| 19...... | 256 | | 128 | 8 | 1 024 | | + | + |
| 22...... | 512 | 512 | 256 | 16 | 1 024 | + | | + |
| 7...... | 16 | 4 | 0 | 0 | 512 | | — | + |
| 4...... | 256 | | 16 | 0 | 512 | | + | + |
| 3...... | 512 | 512 | 64 | 4 | 512 | | + | + |
| 39...... | 256 | 256 | 64 | 4 | 512 | | + | + |
| 24...... | 256 | 256 | 8 | 0 | 256 | + | | + |
| 32...... | 64 | 64 | 32 | 2 | 256 | | + | + |
| 41...... | 256 | 1 024<br>F. C. + | 128 | 8 | 256 | | + | + |
| 28...... | 256 | 256 | 256 | 16 | 256 | | + | + |
| 26...... | 64 | 1 024 | 64 | 0 | 256 | | + | + |
| 25...... | 256 | 8 | < 8 | 0 | 128 | + | | + |
| 29...... | 64 | 64 | 32 | 2 | 128 | | + | + |
| 37...... | 512 | | 512 | 8 | 128 | | + | + |
| 23...... | 1 024 | 1 024<br>F. C. + | 256 | 16 | 64 | | + | + ? |
| 16...... | 512 | 1 024<br>F. C. + | 128 | 8 | 16 | Av. vacc.<br>E**<br>Ap. vacc.<br>E + II | E | 0 ? |

(*) Le titre théorique est calculé au moment du contrôle post-vaccinal en raison d'une demi-vie de 28 jours.

(**) Virus entérique non poliomyélitique présent dans les selles avant vaccination.

Pour le virus du type II, 18 ont éliminé le virus jusqu'au 11e ou 14e jour; chez un enfant l'élimination a été faible le 10e et le 12e jour; chez un autre l'élimination virale a été de courte durée (jusqu'au 8e jour); chez un troisième enfin, un virus entérique naturel trouvé au moment de la vaccination a été éliminé seul du 6e au 14e jour.

Ainsi l'implantation du virus atténué dans l'organisme de ces petits nourrissons a été bonne puisque 2 enfants seulement sur 21 n'ont pas montré de multiplication des virus absorbés. Dans les deux cas il s'agit de virus du type I. L'élimination par les selles du virus du type II a été obtenue 21 fois sur 21, mais a été moins durable, semble-t-il, que pour les deux autres types. Pour le type III, 21 enfants sur 21 ont présenté une multiplication du virus et l'élimination de celui-ci par les selles a été de longue durée (9 fois sur 21 : plus de six semaines).

Deux infections virales spontanées ont été décelées, l'une par un virus poliomyélitique du type I, l'autre par un virus entérique. Ces deux infections latentes ont empêché la multiplication du virus vaccin ingéré.

*Pour ce qui concerne la production des anticorps voici ce qui a été observé.*

Les jeunes mères âgées de 20 à 30 ans, appartenant à des milieux modestes, vivant dans la région parisienne, possèdent presque toutes les trois anticorps neutralisant les virus de la poliomyélite, produits par des infestations latentes, à des titres moyens; trois sont dépourvues de l'anticorps de type I et trois de l'anticorps de type III. Chez cinq de ces jeunes mères le titre des anticorps est élevé pour un des trois types, ce qui suppose une infection récente. Chez deux autres l'infection paraît s'être produite dans le dernier mois de la grossesse, ceci est confirmé par l'étude des anticorps fixant le complément.

Par l'étude du sang du cordon nous avons pu apprécier le taux des anticorps transmis.

Sur 18 enfants, 6 reçoivent des anticorps pour le type I, à un titre supérieur ou égal à 128, 7 reçoivent des anticorps pour le type III, à un titre supérieur ou égal à 128 et 14 des anticorps pour le type II à un titre supérieur ou égal à ce même chiffre.

Le sang de l'enfant n'a pas été prélevé à la naissance et ce sont seulement les résultats sérologiques obtenus à partir du sang du cordon qui vont nous permettre d'apprécier la chute du taux de ces anticorps passifs jusqu'à l'âge de trois mois et de calculer leur titre théorique au moment du contrôle post-vaccinal pour une demi-vie de 28 jours [3].

Les résultats de la vaccination doivent, en effet, tenir compte du titre réellement observé au moment du contrôle post-vaccinal et du titre théorique calculé au même moment, auquel il doit être au moins quatre fois supérieur.

Avant la vaccination, à trois mois, un nombre important d'enfants (6) sont dépourvus d'anticorps pour le type I; 13 ont des titres bas et 2 seulement à un taux supérieur à 128; pour le type III, 7 n'ont pas d'anticorps,

10 ont des titres bas et 4 des titres qui dépassent 128; pour le type II, un seul enfant est dépourvu d'anticorps, 11 ont des anticorps à un titre bas, mais 7 ont un titre élevé, supérieur à 128.

Après la vaccination, à l'âge de 7 mois, taux élevé pour le type I chez 18 enfants sur 21; pour le type III, taux élevé chez 20 sur 21; pour le type II, taux élevé chez tous, sauf un. Voici ces résultats en détail :

Pour le type I (tableau I), 18 enfants ont des titres allant de 256 à 2 048; 1 enfant a un titre de 16; 2 enfants sont dépourvus d'anticorps. Ces deux enfants sont ceux qui n'ont pas multiplié le virus dans leur tractus digestif; à trois mois leur immunité passive était très faible (titre : 4).

Ainsi 18 des 20 enfants qui ont multiplié le virus vaccinal ont tous répondu par une formation d'anticorps homotypiques. La conversion est de 90 % avec un taux d'anticorps à une moyenne géométrique de 690. Tout ceci exprime d'une façon claire le succès de la vaccination orale.

Les anticorps de type III (tableau II) atteignent des titres élevés, supérieurs à 64 chez 17 enfants; les 4 autres ont un titre à 64.

Un de ces enfants possédait à l'âge de 3 mois un titre élevé d'anticorps maternels (256); or, d'après les études sérologiques effectuées chez la mère et dans le sang du cordon ombilical, on a constaté qu'elle avait subi une infection poliomyélitique avant l'accouchement (A. N. : 2 048; F. C. : +). Le titre élevé d'anticorps maternels a vraisemblablement exercé un pouvoir inhibiteur sur la réponse immunologique de l'enfant à la vaccination. Toutefois, cette inhibition ne modifie pas la multiplication du vaccin dans l'intestin [4]. Ce phénomène a été observé également par d'autres auteurs [5], [6] qui évaluent à 128 le titre inhibiteur.

La vaccination par le type III donne une conversion de 100 % avec un titre d'anticorps homotypiques à la moyenne géométrique de 310.

Pour le type II (tableau III) l'immunité post-vaccinale est la suivante : 19 enfants ont des titres dépassant 128; 2 enfants ont une réponse sérologique plus faible : 64, 16.

Dans les deux cas on a décelé chez la mère, pendant la gestation, une infection poliomyélitique inapparente. Les anticorps maternels, en vertu de leur titre élevé (256 et 128) et de leur qualité, ont dû exercer sur la réponse vaccinale des enfants un pouvoir inhibiteur. Par ailleurs, un de ces enfants multiplie d'une façon transitoire la souche vaccinale, qui subit une interférence avec un virus entérique préexistant dans le tractus digestif. Même dans ce cas, le titre post-vaccinal est quatre fois supérieur au titre théorique et la condition exigée pour considérer cet enfant vacciné est remplie à la limite.

Après la vaccination par le type II, la conversion est de 100 % avec un titre d'anticorps à la moyenne géométrique de 390.

*En résumé*, la réponse sérologique à la vaccination orale pour les trois types paraît satisfaisante et remarquable par son titre élevé. Deux enfants n'ont pas été vaccinés, on l'a vu, par le type I, et deux autres ont présenté

une réponse faible pour le type II. L'un d'entre eux a subi un phénomène d'interférence par un virus entérique. L'autre a vu sa réaction inhibée par le taux élevé des anticorps passifs qu'il conservait au moment de la vaccination, ce taux élevé des anticorps passifs semblant bien lié à une infection inapparente de la mère pendant la gestation. Néanmoins ces deux enfants ont un taux d'anticorps qui, quoique faible, paraît suffisant pour les considérer comme protégés.

Les anticorps maternels, même à des titres élevés, n'exercent donc pas d'influence sur la multiplication virale dans le tube digestif, tandis qu'ils jouent un rôle inhibiteur sur la réponse sérologique. Dans nos conditions d'observation la vaccination, par voie orale avec les trois types de virus entre 3 et 6 mois a permis de protéger la plupart des enfants : 90 % ont acquis des anticorps neutralisants à un taux suffisant pour le type I et 100 % pour les types II et III [7].

(*) Séance du 18 décembre 1961.

[1] R. Debré, J. Celers, V. Drouhet et J. L. Soulé, *Bulletin de l'Institut National d'Hygiène*, 14, n° 2, 1959, p. 493-504.

[2] V. Drouhet, *Path. Biol.*, 8, 1960, p. 17-28.

[3] J. S. Pagano, S. A. Plotkin et H. Koprowski, *New Eng. J. Med.*, 264, 1961, p. 155-163.

[4] H. Koprowski et al., *J. A. M. A.*, 162, 1956, p. 1281-1288.

[5] M. Lipson Lepow, R. J. Warren, N. Gray, V. G. Ingram et F. C. Robbins, *New Engl. J. Med.*, 264, 1961, p. 1071-1078.

[6] A. B. Sabin, *J. A. M. A.*, 162, 1956, p. 1589-1596.

[7] Avec la participation du Service du Professeur Agrégé M. Mayer (*Maternité de l'Hôpital Saint-Antoine*).

*Laboratoire de Virologie de la Société d'Études et de Soins pour les Enfants Poliomyélitiques, Château de Longchamp, Bois de Boulogne, Paris 16e.*)

ZOOLOGIE. — *Sur les organes internes de* Cyphosaccus norvegicus *Boschma, parasite rhizocéphale de* Munidopsis tridentata (*Esmark*). Note (*) de M. **Hilbrand Boschma**.

Une Note précédente ([1]) contient la description de l'espèce *Cyphosaccus norvegicus* et des remarques sur la configuration externe de ce parasite. La Note présente fait mention de quelques données de l'organisation interne étudiée au moyen de coupes sériées de trois exemplaires : l'holotype, un paratype de forme normale, et un paratype de forme anormale, allongée. Les contours de ces trois parasites ont été représentés dans les figures 1 *a-c*, les lignes B-F indiquant la région des coupes des figures 1 *d-h*. Dans la Note précédente l'attention a été appelée sur la présence d'une seule glande collétérique dans chacun des trois exemplaires sectionnés.

La figure 1 *d* représente une coupe de la région du pédoncule du paratype de forme anormale (la région indiquée par B dans la figure 1 *a*). La coupe contient une section médiane de la glande collétérique, se composant de cellules haut-cylindriques arrangées autour d'un canal se déversant dans la cavité palléale mais n'ayant pas de communication avec le reste de la masse viscérale. Au-dessous du mésentère se trouve une grande lacune, le manteau montre une musculature faiblement développée. Comme dans les autres exemplaires sectionnés la cavité palléale est remplie d'une grande quantité d'œufs.

Une coupe du paratype de forme normale, de la région où les deux bras commencent à diverger (*fig.* 1 *e*, de la région indiquée par D dans la figure 1 *b*) montre en haut la section de la masse viscérale de la partie basale du bras postérieur, et au milieu la section de la masse viscérale de la partie basale du bras antérieur, la dernière contenant une section de la glande collétérique, qui a une structure conforme à celle de l'autre exemplaire, sauf que le canal médian de la glande est couvert d'une mince lame de chitine, la cuticule interne du manteau.

Une coupe de l'holotype (*fig.* 1 *h*, de la région indiquée par E dans la figure 1 *c*) montre de haut en bas la partie postérieure, la partie antérieure, et la partie médiane du corps. Dans chaque bras le mésentère s'est terminé avant le niveau de la coupe figurée, les parties postérieure et antérieure par conséquent ne contiennent pas de sections de la masse viscérale. Dans ces parties terminales du corps la cavité palléale renferme encore une grande masse d'œufs. La partie moyenne de la coupe, représentant la région terminale du bras antérieur, montre une section médiane de la papille de l'orifice palléal, contenant un canal distinct pénétrant la papille d'une certaine distance mais ne débouchant pas vers l'extérieur. La musculature de la papille de l'orifice palléal est bien développée, formant un

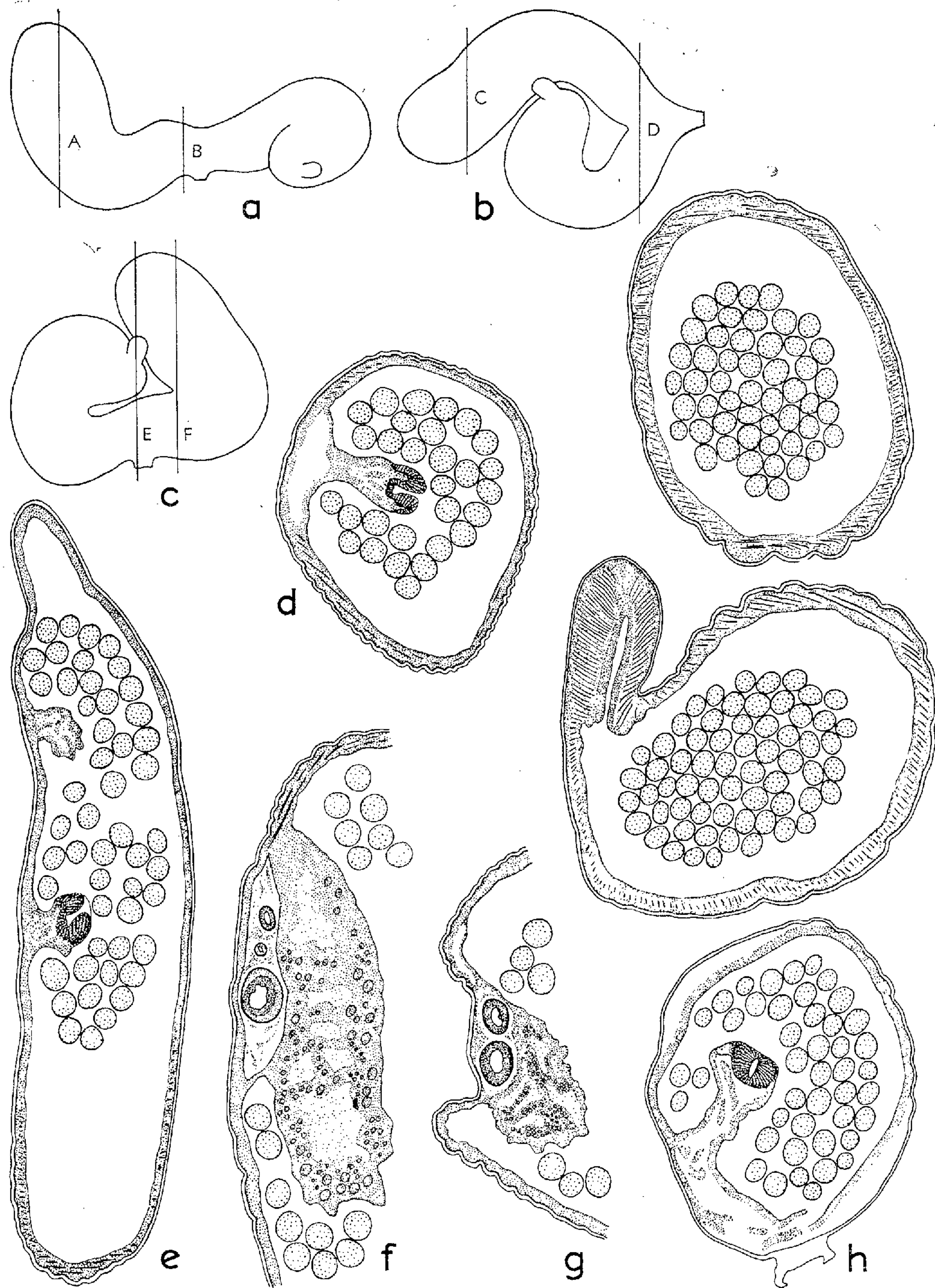



Fig. 1. — *Cyphosaccus norvegicus* Boschma. *a*, paratype de forme anormale, allongée, face ventrale, partie antérieure recourbée; *b*, paratype de forme normale, face dorsale; *c*, holotype, face dorsale; *d*, coupe de la région B de la figure *a*; *e*, coupe de la région D de la figure *b*; *f*, coupe de la région F de la figure *c*; *g*, coupe de la région C de la figure *b*; *h*, coupe de la région E de la figure *c*. La ligne A indique la position approximative des organes mâles dans le paratype de forme anormale. Dans les figures *d-h* la face dorsale est au côté gauche. (G *a-c*, ×6,5; *d-h*, ×36.)

sphincter robuste; aussi dans le reste du manteau la musculature est suffisamment distincte. La troisième partie de la coupe, en bas de la figure, contient une section de la glande collétérique, montrant l'épithélium haut-cylindrique entourant un seul canal central. Du reste cette partie de la coupe montre, au bord inférieur de la figure, une section de la couche chitineuse du pédoncule. A cause de fixation insuffisante une partie des tissus du manteau est plus ou moins déchirée.

En comparant *Cyphosaccus norvegicus* avec les deux espèces des Indes occidentales il apparaît que les glandes collétériques de *C. chacei*, l'espèce de forme extérieure la plus différente, sont à peu près conformes à celles de *C. norvegicus*, ne contenant d'après Reinhard (2) qu'un seul canal non ramifié. D'autre part, dans *C. cornutus*, dont la forme extérieure est plus ou moins analogue à celle de *C. norvegicus*, l'auteur cité a signalé la présence de deux ou trois canaux étroits dans les glandes collétériques.

Une coupe de la région terminale du bras postérieur de l'holotype (*fig.* 1 *f*, de la région indiquée par F dans la figure 1 *c*) montre des sections des organes mâles, c'est-à-dire de haut en bas le vaisseau déférent gauche, le testicule droit (qui dans l'holotype reste en état rudimentaire), et le testicule gauche d'assez grande dimension. Les deux organes mâles sont contenus dans un espace commun entouré d'une mince couche musculaire. La coupe montre la masse viscérale en section plus ou moins oblique mais les deux testicules ont été sectionnés à peu près transversalement. La masse viscérale contient un grand nombre de lacunes et une multitude d'oocytes à diverses phases de développement; la cavité palléale est remplie d'œufs montrant les premières phases de segmentation.

Une coupe de la région terminale du bras postérieur du paratype de forme normale (*fig.* 1 *g*, de la région indiquée par C dans la figure 1 *b*) présente une section nettement transversale de la partie postérieure de la masse viscérale. La section contient les deux testicules dans la région de leur plus grande épaisseur. Tous les deux sont bien développés, celui du côté gauche (dans le bas de la figure) étant un tout petit peu plus volumineux que celui du côté droit. Les deux organes mâles se trouvent dans un espace commun mais la couche musculaire entourant cet espace est moins distincte. D'ailleurs la masse viscérale contient plusieurs lacunes entourées de lames du tissu germinatif de l'ovaire contenant des oocytes jeunes. La cavité palléale est remplie d'œufs en voie de segmentation.

D'autres particularités des organes mâles feront le sujet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 3 janvier 1962.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 50.
(2) E. G. Reinhard, *Proc. U. S. Nat. Mus.*, 108, n° 3403, 1958, p. 295-307.

(*Rijksmuseum van Natuurlijke Historie, Leiden, Pays-Bas.*)

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

## ALGÈBRE. — *Demi-groupe $\mathcal{A}$-nomal.*

Note (*) de M. **Julien Querré**, présentée par M. René Garnier.

On sait que l'équivalence d'Artin fournit dans le cas d'un anneau nœthérien intégralement fermé un ensemble-quotient qui est un groupe. Cette propriété fondamentale existe encore dans les demi-groupes résidutifs abéliens $\mathcal{A}$-nomaux ([1]) et les gerbiers résidutifs $\mathcal{A}$-nomaux non commutatifs avec élément-unité ([2]). Dans cette Note nous caractérisons les demi-groupes résidutifs non abéliens admettant cette propriété.

Les notations sont dans ([3]) et ([4]). G étant un demi-groupe résidutif quelconque, un élément $x$ sera dit $\mathcal{A}$-*nomaloïde* si $G/A_x$ est un groupe. Un élément $\alpha$ sera $\mathcal{A}$-*nomal*, s'il est $\mathcal{A}$-nomaloïde et s'il est élément maximum dans sa classe modulo $A_\alpha$. Un demi-groupe contenant un élément $\mathcal{A}$-nomaloïde sera dit demi-groupe $\mathcal{A}$-nomal. Soit $G.^{\cdot}$ l'ensemble des éléments $x.^{\cdot}x$ où $x \in G$ et $G^{\cdot}.$ l'ensemble des éléments $x.^{\cdot}x$ où $x \in G$.

Si $G.^{\cdot}$ admet un élément majorant $m$, $m$ est aussi élément majorant de $G^{\cdot}.$, car si $x.^{\cdot}x \leqq m$, on a en particulier $(y^{\cdot}.x).^{\cdot}(y^{\cdot}.x) \leqq m$ et selon une inégalité classique $x^{\cdot}.x \leqq m$.

Un élément $r \in G$ sera dit dominant à droite, si $G.^{\cdot}$ admet $\varepsilon = r.^{\cdot}r$ pour élément maximum. On introduira de même la notion d'élément dominant à gauche et dominant.

S'il existe dans G un élément dominant, les ensembles $G.^{\cdot}$ et $G^{\cdot}.$ ont même élément maximum car si $x$ est dominant et $\varepsilon^\star = r.^{\cdot}r$ et ${}^\star\varepsilon = r^{\cdot}.r$, $\varepsilon^\star$ majorant de $G.^{\cdot}$ est aussi majorant de $G^{\cdot}.$, et ${}^\star\varepsilon \leqq \varepsilon^\star$. De même $\varepsilon^\star \leqq {}^\star\varepsilon$. On conviendra d'appeler $\varepsilon$, élément maximum commun des ensembles $G.^{\cdot}$ et $G^{\cdot}$, l'élément *bimaximum* de G.

Montrons que l'existence d'un élément dominant d'un côté est une condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe dans G un élément bimaximum. En effet si $x$ est dominant à droite et $\varepsilon = r.^{\cdot}r$, des inégalités classiques permettent d'écrire

$$\mu.^{\cdot}\mu \leqq (x.^{\cdot}\mu)^{\cdot}.(x.^{\cdot}\mu) \leqq r.^{\cdot}r \qquad \text{et} \qquad x.^{\cdot}x \leqq (x.^{\cdot}\mu).^{\cdot}(x.^{\cdot}\mu) \leqq r.^{\cdot}r$$

donc

$$\varepsilon = (r.^{\cdot}r)^{\cdot}.(r.^{\cdot}r) = (r.^{\cdot}r).^{\cdot}(r.^{\cdot}r) \qquad \text{d'où} \quad \varepsilon = \varepsilon.^{\cdot}\varepsilon = \varepsilon^{\cdot}.\varepsilon.$$

Mais $\mu^{\cdot}.\mu \leqq (x^{\cdot}.\mu).^{\cdot}(x^{\cdot}.\mu) \leqq \varepsilon$ et $\varepsilon$ est dominant à gauche donc dominant.

Théorème 1. — *L'élément bimaximum s'il existe est équirésiduel et $\mathcal{A}$-nomal.*

Soit $\varepsilon$ l'élément bimaximum de G. D'une part $\varepsilon x.^{\cdot}\varepsilon x \leqq \varepsilon$ d'où

$$(\varepsilon x^{\cdot}.x).^{\cdot}\varepsilon x \leqq \varepsilon^{\cdot}.x, \qquad \text{soit} \quad \varepsilon.^{\cdot}\varepsilon x \leqq \varepsilon^{\cdot}.x \qquad \text{ou encore} \quad \varepsilon.^{\cdot}x \leqq \varepsilon^{\cdot}.x.$$

D'autre part $x\varepsilon^{\cdot}.x\varepsilon \leqq \varepsilon$ entraîne

$$(x\varepsilon .^{\cdot} x)^{\cdot}.x\varepsilon \leqq \varepsilon .^{\cdot} x, \quad \text{soit} \quad \varepsilon^{\cdot}.x\varepsilon \leqq \varepsilon .^{\cdot} x \quad \text{finalement} \quad \varepsilon^{\cdot}.x \leqq \varepsilon .^{\cdot} x.$$

$\varepsilon$ est équirésiduel et l'on notera $\varepsilon^{\cdot}.x = \varepsilon .^{\cdot} x = \varepsilon : x$.

On a $\varepsilon = (\varepsilon : x)^{\cdot}.(\varepsilon : x)$ et donc $\varepsilon$ résiduel à gauche de $\varepsilon : x$ est élément maximum dans sa classe modulo $A_{\varepsilon : x}$ et d'après le corollaire 1 (³) $A_{\varepsilon : x} \subseteq A_{\varepsilon}$. Mais selon ce même théorème $A_{\varepsilon} \subseteq A_{\varepsilon : x}$ d'où l'égalité et $A_{\varepsilon}$ est régulière pour la multiplication et simplifiable pour la multiplication, corollaire 1 (⁴).

$\varepsilon = \varepsilon : \varepsilon$ entraîne $\varepsilon : \mu = \varepsilon : \varepsilon\mu = \varepsilon : \mu\varepsilon$ d'où $\mu \equiv \varepsilon\mu \equiv \mu\varepsilon\,(A_{\varepsilon})$, donc la classe de $\varepsilon$ est classe unité de $G/A_{\varepsilon}$. De plus $\varepsilon : \varepsilon = (\varepsilon : \mu)^{\cdot}(\varepsilon : \mu = \varepsilon : \mu(\varepsilon : \mu)$ ce qui entraîne $\varepsilon \equiv \mu(\varepsilon : \mu) \equiv (\varepsilon : \mu)\,\mu\,(A_{\varepsilon})$. Toute classe est donc inversible.

Finalement $G/A_{\varepsilon}$ est un groupe, $\varepsilon$ est donc élément $\mathfrak{A}$-nomal puisque maximal dans sa classe modulo $A_{\varepsilon}$.

Théorème 2. — *S'il existe dans un demi-groupe* G *une équivalence de fermeture* $H_{\varphi}$ *simplifiable à gauche pour la multiplication, le demi-groupe est* $\mathfrak{A}$*-nomal.*

Si $H_{\varphi}$ est simplifiable à gauche pour la multiplication $\bar{a} = x\bar{a} .^{\cdot} x$ quels que soient $a$ et $x$ appartenant à G [Théorème 6 (⁴)], d'où $(x\bar{a} .^{\cdot} \bar{a}) .^{\cdot} x = \bar{a} .^{\cdot} \bar{a}$ et $x .^{\cdot} x \leqq \bar{a}^{\cdot}.\bar{a}$. Donc tout élément maximum dans sa classe modulo $H_{\varphi}$ est dominant à gauche et $\varepsilon = \bar{a}^{\cdot}.\bar{a}$ est $\mathfrak{A}$-nomal.

Théorème 3. — *Un demi-groupe* G *est* $\mathfrak{A}$*-nomal si, et seulement si, il existe un élément bimaximum.*

Si $\varepsilon$ est élément bimaximum, il est $\mathfrak{A}$-nomal. Réciproquement si G est $\mathfrak{A}$-nomal et $\alpha$ élément $\mathfrak{A}$-nomaloïde, $A_{\alpha}$ est simplifiable à gauche pour la multiplication et donc tout élément maximum dans sa classe modulo $A_{\alpha}$ est dominant à gauche, ce qui assure l'existence de l'élément bimaximum.

Corollaire. — *Dans un demi-groupe* $\mathfrak{A}$*-nomal toute équivalence de fermeture régulière à droite pour la multiplication et simplifiable à gauche pour la multiplication est plus fine que l'équivalence* $A_{\varepsilon}$ *associée à l'élément bimaximum de* G.

Selon le théorème 2, tout élément maximum dans sa classe modulo $H_{\varphi}$ est dominant à gauche et $\varepsilon = \bar{x}^{\cdot}.\bar{x}$ tout $x \in G$ et donc selon le corollaire 1 (³) :

$$H_{\varphi} \subseteq A_{\bar{x}} \subseteq A_{\bar{x}^{\cdot}.\bar{x}} = A_{\varepsilon}.$$

Théorème 4. — *Si dans* G *une équivalence de fermeture* $H_{\varphi}$ *régulière pour la multiplication est telle que* $G/H_{\varphi}$ *soit un groupe,* $H_{\varphi}$ *est l'équivalence* $A_{\varepsilon}$ *où* $\varepsilon$ *est l'élément bimaximum de* G.

$H_{\varphi}$ étant simplifiable pour la multiplication, G est $\mathfrak{A}$-nomal d'après le théorème 2. Soit donc $\varepsilon$ l'élément bimaximum. Si $G/H_{\varphi}$ est un groupe, $\varepsilon$ est élément maximum de la classe unité modulo $H_{\varphi}$. En effet, si $\varepsilon_1$ appartient à la classe unité, $\varepsilon_1 \bar{a} \equiv \bar{a}\,(H_{\varphi})$ d'où $\varepsilon_1 \leqq \bar{a}^{\cdot}.\bar{a} = \varepsilon$ et $\varepsilon_1 \bar{a} \leqq \varepsilon\bar{a} \leqq \bar{a}$, par convexité des classes $\varepsilon_1 \bar{a} \equiv \varepsilon\bar{a}\,(H_{\varphi})$ et en simplifiant $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon\,(H_{\varphi})$ et

comme $\varepsilon = \bar{x}^{\cdot}.\bar{x}$ c'est-à-dire fermé dans $\varphi$ [Théorème 3 ([3])] c'est donc l'élément maximum de la classe unité.

Soit $a$ un élément de la classe A modulo $H_\varphi$, $a^*$ un élément de la classe inverse $A^{-1}$, on a $aa^* \equiv a^* a \equiv \varepsilon\,(H_\varphi)$. Il vient donc $a^* \leqq \varepsilon : a$ et $aa^* \leqq a\,(\varepsilon : a) \leqq \varepsilon$ d'où par convexité $a\,(\varepsilon : a) \equiv \varepsilon\,(H_\varphi)$, donc $\varepsilon : a \in A^{-1}$ et $\varepsilon : (\varepsilon : a) \in A$, soit $\varepsilon : (\varepsilon : a) \equiv a\,(H_\varphi)$, donc $\varepsilon : (\varepsilon : a) \leqq \bar{a}$, d'où d'après une remarque ([4]) $A_\varepsilon \subseteq H_\varphi$. Mais d'après le corollaire $H_\varphi \subseteq A_\varepsilon$.

Donc si dans G il existe une équivalence $A_x$ tel que $G/A_x$ soit un groupe, elle est unique. On conviendra de l'appeler *équivalence $\mathcal{A}$-nomale.*

L'ensemble $G_\varepsilon$ des résiduels de l'élément bimaximum est un groupe homomorphe à G, la multiplication dans $G_\varepsilon$ étant définie par

$$(\varepsilon : a) \circ (\varepsilon : b) = \varepsilon : ba.$$

Voici enfin deux propriétés caractéristiques de l'équivalence $\mathcal{A}$-nomale.

L'équivalence $A_0$ est l'équivalence $\mathcal{A}$-nomale si et seulement si

$$A_0 = A_{0\cdot.\mu} = A_{0.\cdot\mu} \qquad \forall \mu \in G.$$

Dans un demi-groupe $\mathcal{A}$-nomal on peut définir l'équivalence $\mathcal{A}$-nomale par $a \equiv b\,(A_\varepsilon)$ si et seulement s'il existe $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_2 \equiv \varepsilon\,(A_\varepsilon)$ tels que $a\varepsilon_1 = \varepsilon_2 b$.

La théorie d'Artin-Prüfer dans un gerbier résidutif, commutatif avec unité se généralise au cas d'un gerbier $\mathcal{A}$-nomal en adoptant les définitions suivantes : un élément de G sera dit *quasi-entier* s'il est inférieur à $\varepsilon$; $\mathcal{E}$ est le gerbier des quasi-entiers et un élément $p \in \mathcal{E}$ sera dit *premier* si $p.^{\cdot}p = p^{\cdot}.p = \varepsilon$ et tel que $ab \leqq p \Rightarrow$ soit $a \leqq p$, soit $b \leqq p$. Un élément premier dans $\mathcal{E}/A_\varepsilon$ s'entend au sens habituel.

Théorème 5. — *Toute classe première* $P \in \mathcal{E}/A_\varepsilon$ *différente de la classe-unité* E *a pour élément maximum un élément premier* $p \in \mathcal{E}$, $p \not\equiv \varepsilon\,(A_\varepsilon)$ *Tout élément premier* $p \in \mathcal{E}$ ($\not\equiv \varepsilon$ *modulo* $A_\varepsilon$) *est maximum dans sa classe* P; P *est un élément premier de* $\mathcal{E}/A_\varepsilon$; *dans* $\mathcal{E}$, *p est maximun mod* $A_\varepsilon$ ([5]) (p. 25).

Si $\mathcal{E}/A_\varepsilon$ satisfait à la condition de chaîne ascendante $G/A_\varepsilon$ est un groupe réticulé commutatif, tout élément de $\mathcal{E}/A_\varepsilon$ est d'une manière unique représentable en produit fini de puissances d'éléments premiers ([6]) (p. 230).

Théorème 6. — *Si* G *est un gerbier $\mathcal{A}$-nomal et si* $\mathcal{E}$, *son gerbier quasi-entier, est nœthérien modulo* $A_\varepsilon$, *tout élément de* $\mathcal{E}$ *non équivalent à* $\varepsilon$ *est, d'une seule façon, équivalent mod* $A_\varepsilon$ *au produit d'un nombre fini de puissances d'éléments premiers* ($\not\equiv \varepsilon$).

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) I. Molinaro, *Thèse*, Paris, 1956.

([2]) G. Maury, *Thèse*, Paris, 1960.

([3]) J. Querré, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 49.

([4]) J. Querré, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 9 4.

([5]) P. Dubreil, *Introduction à la théorie des demi-groupes ordonnés*, Cremonèse, Roma, 1957.

([6]) M. L. Dubreil-Jacotin, Lesieur et Croisot, *Leçons sur les treillis*, Gauthier-Villars, 1953, Paris.

ARITHMÉTIQUE. — *Rectification de deux Notes précédentes.* Note (*) de M. **Georges Poitou**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Correction d'un énoncé sur les modules finis pour une extension galoisienne globale, et de ses conséquences pour la division des variétés abéliennes.

Sous la forme trop générale que je lui ai donnée, l'énoncé initial de la première Note ([1]) n'est pas exact, comme me le signale M. J. W. S. Cassels. Ma démonstration exigerait que le module M fût rendu trivial par une extension *cyclique* du corps de base, ou du moins qu'il en fût ainsi, pour chaque composante primaire, à une extension près de degré premier avec l'ordre de cette composante. Il convient donc d'ajouter à l'énoncé l'hypothèse suivante :

*On suppose que chaque composante primaire de* M *est rendue triviale par une extension galoisienne du corps k, dont le groupe de Galois a ses groupes de Sylow correspondants cycliques.*

Cette hypothèse est vérifiée par exemple si M est le groupe des points de la division d'une variété abélienne de dimension 1 par un nombre premier, car le carré de celui-ci ne divise pas l'ordre du groupe des automorphismes d'un groupe abélien de ce type.

Les raisonnements de la seconde Note ([2]) sur la division d'une variété abélienne ne sont pas infirmés, mais les résultats annoncés ne sont assurés que dans les cas où l'énoncé initial de ([1]) s'applique aux modules de la division.

(*) Séance du 3 janvier 1961.
([1]) G. Poitou, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1745.
([2]) A. Blanchard et G. Poitou, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2309.

(*Faculté des Sciences*, 13, *place Philippe-Lebon, Lille.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les systèmes projectifs de mesures.* Note (*) de M. **Michel Métivier**, transmise par M. Louis Antoine.

Des conditions suffisantes de $\sigma$-additivité et de régularité de la limite d'un système projectif de mesures sont données, complétant les résultats de S. Bochner [1] et J. R. Choksi [2].

1. *Hypothèses et problème.* — $(X_\alpha, f_{\alpha\beta})$ désigne un système projectif d'ensembles, relatif à un ensemble d'indices I, filtrant à droite pour une relation de préordre notée $\leq$. Soit G le graphe de cette relation. On désigne par $X = \varprojlim (X_\alpha, f_{\alpha\beta})$ la limite projective de ce système projectif. Le système est dit topologique si les $X_\alpha$ sont munis de topologies pour lesquelles les $f_{\alpha\beta}$ sont continues. Dans ce qui suit, nous supposerons toujours que, quel que soit $\bar{\alpha} \in I$, l'application de projection $f_{\bar{\alpha}} : (x_\alpha)_{\alpha \in I} \to x_{\bar{\alpha}}$ de X dans $X_{\bar{\alpha}}$ est surjective (X n'est donc pas vide si aucun des $X_\alpha$ ne l'est).

Pour chaque $\alpha \in I$ sont définis un $\sigma$-anneau booléen $\mathcal{B}_\alpha$ de parties de $X_\alpha$ et une mesure $m_\alpha$ sur $\mathcal{B}_\alpha$, à valeurs réelles positives ou nulles, $\sigma$-additive, $\sigma$-finie, et telle que pour tout $(\alpha, \beta) \in G$, $f_{\alpha\beta}^{-1}$ soit un homomorphisme booléen de $\mathcal{B}_\alpha$ dans $\mathcal{B}_\beta$ conservant la mesure. (Autrement dit $m_\beta \circ f_{\alpha\beta}^{-1} = m_\alpha$).

Posons alors $\mathcal{B}^\star = f_\alpha^{-1}(\mathcal{B}_\alpha)$. La surjectivité des $f_\alpha$ entraînant l'injectivité des $f_\alpha^{-1}$, nous pouvons définir $m_\alpha^\star$ sur $\mathcal{B}_\alpha^\star$ par, quel que soit $B_\alpha \in \mathcal{B}_\alpha$, $m_\alpha^\star(f_\alpha^{-1}(B_\alpha)) = m_\alpha(B_\alpha)$. Si nous considérons $\mathcal{B}^\star = \bigcup_{\alpha \in I} \mathcal{B}_\alpha$, $\mathcal{B}^\star$ est un anneau booléen de parties de X. Il résulte des propriétés des homomorphismes $f_{\alpha\beta}^{-1}$ que, quel que soit $(\alpha, \beta) \in G$ et quel que soit $B_\alpha^\star \in \mathcal{B}_\alpha^\star$, on a $B_\alpha \in \mathcal{B}_\beta^\star$ avec $m_\beta^\star(B_\alpha^\star) = m_\alpha^\star(B_\alpha^\star)$. On peut donc définir $m^\star$ sur $\mathcal{B}^\star$ par $m^\star(B) = m_\alpha^\star(B)$ si $B \in \mathcal{B}_\alpha^\star$; on vérifie que $m^\star$ est une mesure simplement additive. Le problème que nous voulons étudier est celui de la $\sigma$-additivité de la mesure $m^\star$. [On peut dire également : la martingale $(\mathcal{B}_\alpha^\star, m_\alpha^\star)$ est-elle $\sigma$-additive ?] [3]. Dans tout ce qui suit nous supposerons toujours vérifiées, outre les hypothèses précédentes, l'hypothèse suivante introduite par S. Bochner et que nous désignerons par (B) : Pour toute suite $S = (\alpha_n)$ d'indices, extraite de I, l'application naturelle de $X = \varprojlim (X_\alpha, f_{\alpha\beta})$ sur $\varprojlim (X_{\alpha_n}, f_{\alpha_n\alpha_m})$ est surjective.

On remarquera que dans le cas particulier du corollaire 1 ci-dessous l'hypothèse (B) est impliquée par les autres hypothèses.

2. S. Bochner a obtenu une condition de $\sigma$-additivité de $m^\star$ en imposant des conditions topologiques aux $(X_\alpha, \mathcal{B}_\alpha, m_\alpha)$ [4]. Mais il n'obtient aucune condition de régularité de $m^\star$ relativement à la topologie de X. Le théorème suivant résulte d'une démonstration de J. R. Choksi [5].

THÉORÈME 1. — *Supposons que pour tout* $\alpha \in I$ *est définie une classe compacte* $\mathcal{C}_\alpha \subset \mathcal{B}_\alpha$ *de parties de* $X_\alpha$ *au sens de E. Marczewski* [6], *telle que :*

*a. Pour tout* $B \in \mathcal{B}_\alpha$, *de mesure* $m_\alpha$ *finie, et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe* $C_\alpha \in \mathcal{C}_\alpha$ *tel que* $C_\alpha \subset B_\alpha$ *et* $m_\alpha(B_\alpha - C_\alpha) < \varepsilon$.

*b. Quel que soit* $(\alpha, \beta) \in G$, *et quel que soit* $x_\alpha \in X_\alpha$, *on a* $f_{\alpha\beta}(\mathcal{C}_\beta) \subset \mathcal{C}_\alpha$ *et* $f_{\alpha\beta}^{-1}(\{x_\alpha\}) \cap \mathcal{C}_\beta$ *est une classe compacte.*

*c. Quels que soient* $(\alpha, \beta) \in I \times I$, $C_\alpha \in \mathcal{C}_\alpha$ *et* $C_\beta \in \mathcal{C}_\beta$, *il existe* $\gamma \in I$ *et* $C_\gamma \in \mathcal{C}_\gamma$ *tels que* $\alpha \leqq \gamma$, $\beta \leqq \gamma$ *et* $f_{\alpha\gamma}^{-1}(C_\alpha) \cap f_{\beta\gamma}^{-1}(C_\beta) = C_\gamma$.

*Alors* $m^*$ *est une mesure compacte (donc* $\sigma$*-additive), avec la classe d'approximation* $\mathcal{C}^* = \bigcup_{\alpha \in I} f_\alpha^{-1}(\mathcal{C}_\alpha)$ *au sens suivant :* $\mathcal{C}^*$ *est une classe compacte de Marczewski, et pour tout* $B \in \mathcal{B}^*$ *tel que* $m^*(B)$ *est fini et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe* $C \in \mathcal{C}^*$ *tel que* $C \subset B$ *et* $m^*(B - C) < \varepsilon$.

COROLLAIRE 1. — *Si* $(X_\alpha, \mathcal{B}_\alpha, m_\alpha, f_{\alpha\beta})$ *est un système projectif topologique de mesures de Borel régulières* [7], *les* $X_\alpha$ *étant localement compacts et les applications* $f_\alpha$ *étant propres, il existe un prolongement unique de* $m^*$ *en une mesure de Borel régulière sur* $X$.

3. Le but de ce qui suit est d'obtenir un résultat ne faisant pas appel à l'hypothèse *c*, trop forte, du théorème 1, et précisant autant que possible les propriétés de régularité de la mesure $m^*$, par la mise en évidence de classes compactes appropriées.

THÉORÈME 2. — *Si l'on supprime l'hypothèse c du théorème* 1, $m^*$ *reste* $\sigma$*-additive, mais* $\mathcal{C}^*$ *n'est pas en général une classe compacte* [8].

Le fait que $\mathcal{C}^*$ n'est pas en général une classe compacte apparaît dans l'exemple très simple suivant : I est l'ensemble à trois éléments $\{\alpha, \alpha', \beta\}$, ordonné par $\alpha \leqq \beta$ et $\alpha' \leqq \beta$. On pose $X_\alpha = X_{\alpha'} = [0, 1]$ muni de la mesure de Lebesgue; et $X_\beta = (\,]0, 1[\times]0, 1[\,) \cup \{(0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)\}$, muni également de la mesure de Lebesgue. $f_{\alpha\beta}$ et $f_{\alpha'\beta}$ sont les applications de projections. Il suffit alors de considérer la famille $\{f_\alpha^{-1}[0, 1/n], f_{\alpha'}^{-1}[1/3, 2/3]\}$ avec $n = 1, 2, \ldots$ pour voir que $\mathcal{C}^*$ n'est pas une classe compacte.

Le fait que $m^*$ est $\sigma$-additive résulte d'un critère classique de $\sigma$-additivité et du lemme suivant :

LEMME 1. — *A toute suite décroissante* $(B_n^*)$ *extraite de* $\mathcal{B}^*$, *telle que* $+\infty > m^*(B_n^*) > a > 0$, *et tout* $\varepsilon > 0$, *on peut associer une suite croissante d'indices* $(\lambda_n)$, *et deux suites* $(B_n)$ *et* $(C_n)$ *telles que pour tout n :*

$$B_n \in \mathcal{B}_{\lambda_n}, \qquad C_n \in \mathcal{C}_{\lambda_n}, \qquad f_{\lambda_n}^{-1}(B_n) = B_n^*, \qquad C_n \subset B_n,$$
$$f_{\lambda_n \lambda_{n+1}}(C_{n+1}) \subset C_n \qquad \text{et} \qquad \lim_i m_{\lambda_i}(C_i) > a - \varepsilon.$$

THÉORÈME 3. — 1° *Avec les seules hypothèses du théorème* 2, $m^*$ *est quasi-compacte au sens de Ryll-Nardzewski : la restriction de* $m^*$ *à tout sous-anneau de* $\mathcal{B}^*$ *ayant une famille dénombrable de générateurs est compacte* [9].

2° *Si* I *admet un ensemble cofinal dénombrable* $\bar{I}$, $m^*$ *est une mesure compacte admettant pour classe compacte d'approximation l'ensemble* $\mathcal{C}$

*des parties de* X *qu'on peut définir de la façon suivante :* $C \in \mathcal{C}$ *si et seulement si il existe* $(C_\alpha)$ *telle que pour tout* $\alpha \in \bar{I}$, $C_\alpha \in \mathcal{C}_\alpha$, *pour tout* $(\alpha, \beta) \in G \cap (\bar{I} \times \bar{I})$, $f_{\alpha\beta}(C_\beta) \subset C_\alpha$, *et* C *est identifiable canoniquement à la limite projective de* $(C_\alpha, f_{\alpha\beta})$ *relativement à l'ensemble d'indices* $\bar{I}$.

Pour démontrer ce théorème on prouve d'abord 2°. Le 1° en résulte par la considération des $\sigma$-anneaux booléens engendrés par les parties dénombrables de $\mathcal{B}^\star$ et l'utilisation de l'hypothèse (B).

La démonstration de 2° résulte des lemmes suivants, utilisant largement la compacité des $\mathcal{C}_\alpha$ et les hypothèses *a* et *b* :

Lemme 2. — *La restriction des* $f_{\alpha\beta}$ *aux* $K_\beta = \bigcap_{\substack{\mu > \beta \\ \mu \in I}} f_{\beta\mu}(C_\mu)$ *est surjective.*

*Lemme* 3. — *Si* I *admet un ensemble cofinal dénombrable,* $\mathcal{C}$ *est une classe compacte.*

Le lemme 2 permet de montrer que l'intersection de toute famille $(C^n)$ où $C^n = \varprojlim (C^n_\alpha, f_{\alpha\beta})$, appartient à $\mathcal{C}$, et de voir facilement que son intersection est non vide si toute sous-famille finie a une intersection non vide. Le fait que $\mathcal{C}$ est une classe d'approximation résulte du lemme 1.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) *Harmonic analysis and probability theory*, Berkeley, 1955.

(2) *Proc. London Math. Soc.*, (3), 8, 1958, p. 321.

(3) Martingale au sens de K. Krickeberg, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 83, n° 2, 1956, p. 313-337.

(4) *Loc. cit.*, p. 120.

(5) *Loc. cit.*, p. 328. La condition *c* de notre théorème 1, non mentionnée par J. R. Choksi, est nécessaire cependant pour la validité de l'affirmation $(\mathcal{C}^\star)_d = \mathcal{C}^\star$ sur laquelle repose toute la démonstration de l'auteur.

(6) Marczewski, *Fund. Math.*, 40, 1953, p. 113 et 124.

(7) Au sens de Halmos, *Measure theory*, Van Nostrand, 1951, p. 224.

(8) *Cf.* la note (5) ci-dessus, et le théorème 3.1 de J. R. Choksi, *loc. cit.*

(9) Ryll Nardzewski, *Fund. Math.*, 40, 1953, p. 125-130.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Problèmes d'estimation posés par la présence d'une erreur aléatoire dans l'enregistrement du temps.* Note de M. **José de Sam Lazaro**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Soit $X(t)$ une fonction aléatoire du deuxième ordre strictement stationnaire, ergodique, de moyenne nulle et soit $F(t)$ sa fonction de covariance. Supposons qu'en observant cette fonction, il y ait une erreur aléatoire dans l'enregistrement du temps et que cette erreur soit indépendante de $X(t)$.

Précisément, si $X(t, \omega)$ est définie sur l'espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ et si $\theta(t, \omega')$ est définie sur l'espace $(\Omega', \mathcal{A}', P')$, alors nous voulons étudier la fonction aléatoire $Y(t, \omega, \omega') = X(t + \theta(t, \omega'), \omega)$ définie sur l'espace $(\Omega \times \Omega', \mathcal{A} \times \mathcal{A}', P \otimes P')$.

Théorème I. — *La mesurabilité de* $X(t)$ *et de* $\theta(t)$ *entraîne la mesurabilité de* $Y(t)$. *La stationnarité de* $X(t)$ *et de* $\theta(t)$ *entraîne la stationnarité de* $Y(t)$.

Nous pouvons considérer $\Omega$ et $\Omega'$ comme l'espace des fonctions sur R, et $X(t, \omega) = X(o, T_t \omega)$, $\theta(t, \omega') = \theta(o, U_t(\omega'))$, où $T_t$ et $U_t$ sont des groupes de transformations de point préservant la mesure. La coordonnée d'ordre $\alpha$ de $\omega(\omega')$ sera la coordonnée d'ordre $\alpha - t$ de $T_t(\omega)$ $(U_t(\omega'))$ [1].

Proposition. — *Soit* $S_t$ *le groupe de transformations de variables aléatoires qui engendre la fonction aléatoire* $Y(t)$, *c'est-à-dire* $S_t Y(o) = Y(t)$. *Alors* $Y(t, \omega, \omega') = S_t Y(o, \omega, \omega') = Y(o, T_t \omega, U_t \omega')$.

Considérons le problème suivant : $X(t)$ est une fonction aléatoire réelle, stationnaire, ergodique et gaussienne, de moyenne nulle et de fonction de covariance $g(t)$. Nous supposons que $Y(t)$ est aussi ergodique.

A partir d'une observation de $Y(t)$ dans l'intervalle $[o, T]$, nous voulons trouver une fonction $g_T(t)$ qui, à chaque point $t$, converge presque sûrement vers $g(t)$, quand $T \to \infty$, en supposant connue $F(t)$, la fonction de covariance de $X(t)$.

Soit $R(t)$ la fonction de covariance de $Y(t)$. Alors par un calcul facile, nous avons l'équation $R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{it\lambda - \lambda^2 \varphi(t)} d\alpha(\lambda)$, où $\alpha(\lambda)$ est la distribution spectrale de $X(t)$, et $\varphi(t) = g(o) - g(t)$.

Posons

$$U(t, s) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{it\lambda - \lambda^2 s} d\alpha(\lambda) - R(t) = f(t, s) - R(t).$$

$f(t, s)$ existe pour $s = o$. Elle est une fonction holomorphe pour $\mathcal{R}(s) > o$. En utilisant le théorème des fonctions implicites, on démontre le

Théorème 2. — *Si* $\partial u / \partial s \neq o$ *en tout point, et si* $R(t)$ *n'a pas de zéro, alors il existe une et une seule fonction continue* $s(t)$, *telle que* $U(t, s(t)) = o$ *et telle que* $s(o) = o$.

Puisque $\varphi(t)$ satisfait cette relation, $\varphi(t)$ est donc l'unique solution de l'équation $U(t, s) = 0$.

Considérons maintenant l'équation $U_T(t, s) = f(t, s) - R_T(t)$, où

$$R_T(t) = \frac{1}{T-t}\int_0^{T-t} Y(s)\,Y(s+t)\,ds$$

est un estimateur non biaisé et consistant de $R(t)$. Alors, par exactement la même construction que ci-dessus, on peut trouver une fonction $s_T(t)$, telle que $U_T(t, s_T(t)) = 0$. $s_T(t)$ est définie pour l'intervalle $0 \leqq t \leqq \mathfrak{T}$ où $\mathfrak{T} = \sup (t_1 : R(t) \neq 0, 0 \leqq t \leqq t_1)$.

THÉORÈME 3. — *En tout point $t$, $s_T(t)$ converge presque sûrement vers $\varphi(t)$ quand $T \to \infty$.*

Considérons à présent le problème inverse, c'est-à-dire celui d'estimer $F(t)$, la fonction de covariance de $X(t)$, en supposant connue $g(t)$, la covariance de $\theta(t)$. Nous supposons que $g(t)$ est continue, à support compact compris dans $(-a, +a)$. Notre équation s'écrit

$$2\sqrt{\pi\varphi(t)}\,R(t) = R_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x)\,e^{-\frac{(x-t)^2}{4\varphi(t)}}\,dx.$$

Ceci est simplement une équation de Fredholm de première espèce, où la fonction inconnue est $F(x)$ et où le noyau, évidemment sommable en $x$, est $K(t, x) = e^{-(x-t)^2/2\varphi(t)}$. Nous trouvons une estimation de $F(x)$, $F(x) \in L^2(-\infty, \infty)$ à partir d'une réalisation de $Y(t)$ dans l'intervalle $(-T, T)$, $T > a$.

Remarquons qu'on peut transformer une fonction de $L^2(-\infty, \infty)$ en une fonction de $L^2(-T_1, T_1)$ par un isomorphisme $\mathfrak{T}(x)$ [par exemple, en posant $\mathfrak{T}(x) = T_1 x/(x+1)$, $x \geqq 0$, $= T_1 x/(1-x)$, $x < 0$]. Cette transformation permet de faire varier $t$ et $x$ dans le même intervalle $(-T_1, T_1)$.

PROPOSITION. — *L'itérée « de gauche » de $K(t, x)$, définie par*

$$K_G(x, y) = K(t, x) = \int_{-T_1}^{T_1} K(t, x)\,K(t, y)\,dt$$

*est un opérateur borné positif défini.*

Soit $K_1(t, x)$ le noyau $K(t, x)$ après la transformation indiquée ci-dessus et $K_{1G}(x, y)$, $K_{1D}(x, y)$ ses itérées « de gauche » et « de droite ». $K_{1G}(x, y)$ est évidemment symétrique et positive définie. Ses fonctions propres forment alors un système orthonormal complet dans $L^2(-T_1, T_1)$.

Soit $\underset{\Psi_1(x),\,\Psi_2(x)}{\underset{\Phi_1(x),\,\Phi_2(x)}{0 \leqq \lambda_1^2 \leqq \lambda_2^2 \leqq \ldots}}$ le spectre commun des opérateurs $K_{1G}$ et $K_{1D}$ et les suites orthonormales correspondantes des fonctions propres ([2]).

Nous récrivons notre équation $R_1(t) = \int_{-T_1}^{T_1} F_1(x)\,K_1(t, x)\,dx$, où $F_1$ est la fonction $F$ après transformation. La condition nécessaire et suffisante

pour que cette équation admette une et une seule solution dans $L^2$ est la convergence de la série $\sum_1^\infty a_i^2 \lambda_i^2$, où

$$a_i = \int_{-T_1}^{T_1} R_1(t)\, \Psi_i(t)\, dt = \frac{1}{\lambda_i} \int_{-T_1}^{T_1} F_1(t)\, \Phi_i(t)\, dt.$$

La solution s'écrit alors

$$F_1(t) = \text{lim.m.q.} \sum_1^n a_h \lambda_h \Phi_h(t).$$

THÉORÈME 4. — *Supposons que* $\sum \lambda_i^2 \int_{-T_1}^{T_1} \Psi_i^2(t)\, \mu_{22}(t)\, dt$, *où*

$$\mu_{22}(t) = \int_{\Omega \times \Omega'} Y^2(0, \omega, \pi')\, Y^2(t, \omega, \omega')\, dP\, dP'.$$

*Alors l'équation intégrale*

$$\int_{-T_1}^{T_1} e^{-\frac{(x-t)^2}{4\varphi(t)}} F_T(x)\, dx = 2\sqrt{\pi\varphi(t)}\, R_T(t)$$

*admet une et une seule solution* $F_T(x)$ *dans* $L^2(-\infty, \infty)$. $F_T(x)$ *est un estimateur non biaisé de* $F(x)$, *la fonction de covariance de* $X(t)$.

(1) J. L. DOOB, *Stochastic Processes*, New York, 1953.
(2) F. G. TRICOMI, *Integral Equations*, New York, 1957.

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Étude photoélectrique d'un tube de choc à soufflage magnétique à deux gaz.* Note de M. **Michel Cloupeau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons décrit dans un précédent article [1] un procédé qui permet de mettre en évidence le rôle du plasma de décharge dans les phénomènes lumineux observés le long d'un tube de choc à soufflage magnétique. La méthode consiste à utiliser un tube en H spécial (*fig.* 1) où l'on maintient initialement entre la paire d'électrodes $E_1$ un gaz ($G_1$) différent de celui ($G_2$) qui remplit le reste du tube, et à déterminer sur les enregistrements spectrographiques de la lumière émise le long du tube jusqu'où apparaissent les raies du gaz $G_1$.

Nous avons indiqué que, sauf pour des pressions initiales $p_0$ relativement élevées, le plasma de décharge est projeté très loin des électrodes, et peut être présent sur le front même de la zone lumineuse qui se propage dans le tube.

Cependant, les enregistrements spectrographiques que nous avons effectués n'étant pas résolus dans le temps, ne fournissent pas toujours des renseignements suffisants pour pouvoir être interprétés directement. Aussi avons-nous complété l'étude du tube en H à deux gaz par une étude photoélectrique de l'émission lumineuse en divers points.

Le montage utilisé est schématiquement représenté sur la figure 1 :

Le tube a un diamètre intérieur de 20 mm, et la distance entre les deux paires d'électrodes $E_1$ et $E_2$ est de 300 mm. Deux oscillographes enregistrent simultanément l'émission correspondant à deux longueurs d'ondes du spectre de la lumière émise par un élément du tube situé à la distance L de la paire d'électrodes $E_1$. Ces longueurs d'ondes peuvent, en particulier, correspondre à une raie $\lambda_1$ du gaz $G_1$, et à une raie $\lambda_2$ du gaz $G_2$. Pour comparer les oscillogrammes avec précision, un signal de courte durée permet d'éteindre simultanément les deux spots à un instant prédéterminé.

Notre étude a porté sur le couple de gaz hydrogène-hélium, à des pressions statiques initiales $p_0$ comprises entre 1 et 5 mm Hg et pour des tensions V variables de 15 à 25 kV. Pour chaque condition expérimentale, divers réglages et vérifications ont été effectués; en particulier, nous avons évidemment vérifié que l'émission observée sur $\lambda_1$ ne pouvait pas provenir du fond continu ou des raies des impuretés contenues dans le gaz $G_2$.

La figure 2 est un exemple des enregistrements obtenus; elle correspond aux conditions initiales suivantes : Entre P et $E_2$ : hydrogène pur. Entre $E_1$ et P : mélange d'hydrogène et d'hélium. $p_0$ : 1 mm Hg; C : 1 $\mu$F; V : 18 kV.

Les oscillogrammes *a* et *b* correspondent respectivement à la raie $H_\beta$ (4 861 Å) et à la raie 5 876 Å de HeI, pour un point d'observation du tube situé à 12 cm des électrodes $E_1$. La vitesse du front lumineux en ce point est de 26 mm/μs.

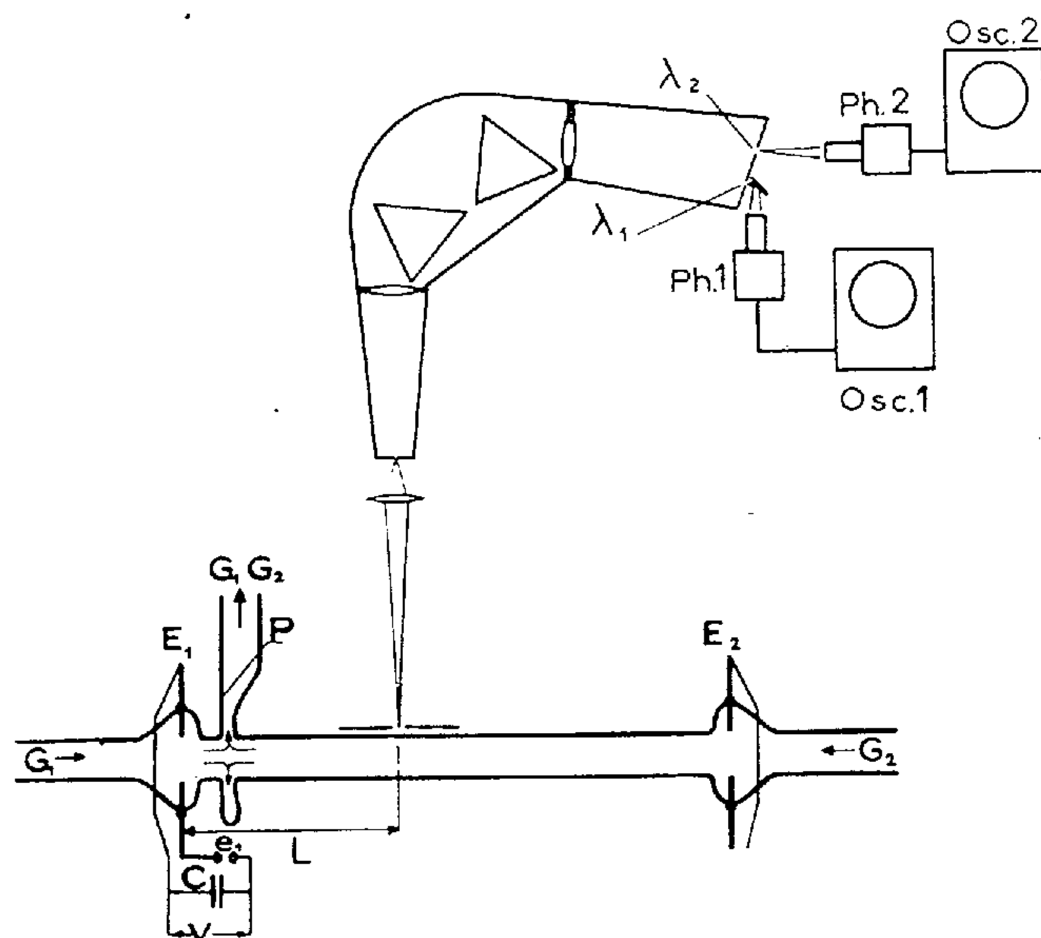



Fig. 1.

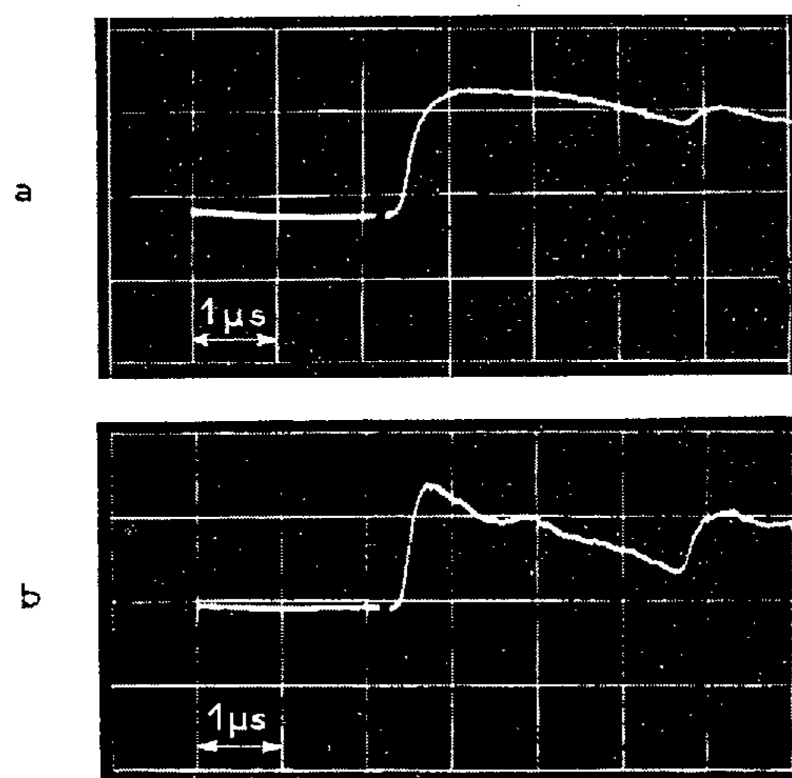



Fig. 2.

Enregistrements simultanés de l'émission lumineuse en fonction du temps à 12 cm des électrodes $E_1$; *a*, raie $H_\beta$; *b*, raie de He I. Conditions initiales : entre $E_1$ et P, mélange d'hélium et d'hydrogène; entre P et $E_2$, hydrogène pur; $p_0$ = 1 mm Hg; C = 1 μF; V = 18 kV.

Début des balayages : 1,5 μs après le début de la décharge.

On voit que le début de l'émission de chacune des deux raies survient au même instant, juste après le signal d'extinction des spots. Cela signifie

que le plasma de décharge, marqué par l'hélium, est présent sur le front de la zone lumineuse qui se propage dans le tube. L'étude au miroir tournant (²) de la lumière émise le long du tube montre par ailleurs que dans ces mêmes conditions, le front de l'onde de choc ne se détache nettement du front de la zone lumineuse qu'à une distance des électrodes $E_1$ bien supérieure à 12 cm. On doit en conclure que le front de l'onde de choc et le front du plasma de décharge sont pratiquement confondus. Le même phénomène est observé pour des tensions V plus élevées, par exemple à 24 kV où la vitesse du front lumineux au point d'observation est alors de 36 mm/μs.

L'ensemble de nos expériences permet de formuler les conclusions générales suivantes :

— Quelle que soit la nature du gaz $G_2$, la coïncidence des divers fronts subsiste jusqu'à des distances de l'étincelle d'autant plus grandes que $p_0$ est plus faible et que V est plus élevée.

— Lorsque le front de l'onde de choc est détaché du front du plasma de décharge, l'émission lumineuse produite dans le gaz $G_2$ par le passage de l'onde de choc peut être ou non négligeable devant l'émission de la zone où le plasma de décharge est présent, suivant la célérité de l'onde et la nature du gaz $G_2$. Dans le domaine de nos conditions expérimentales, l'émission produite au passage de l'onde de choc reste négligeable dans le cas de l'hydrogène, mais elle est appréciable dans le cas de l'hélium aux tensions les plus élevées.

L'étude photoélectrique du tube à deux gaz confirme donc nos précédentes observations. En particulier, il apparaît que dans le cas des mesures de températures et densités électroniques effectuées par d'autres auteurs (³), (⁴), pour de l'hélium à $p_0 = 1$ mm Hg, les passages du front de l'onde de choc et du front du plasma de décharge au point d'observation, doivent coïncider. Dans ces conditions, l'état du gaz ne peut pas être calculé par les équations de Rankine-Hugoniot à partir de la vitesse du front lumineux, même en tenant compte de la préexcitation photonique du gaz en avant du front de l'onde de choc. La présence du plasma de décharge sur le front même de l'onde, explique que les mesures expérimentales indiquent des températures plus élevées et des densités électroniques plus faibles que les valeurs théoriques.

(¹) M. CLOUPEAU, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1160.

(²) M. CLOUPEAU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 918.

(³) A. C. KOLB, *Proceedings IV International Conférence on Ionization Phenomena in Gases* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960), vol. IV C, p. 1021.

(⁴) E. A. MCLEAN, C. E. FANEUFF, A. C. KOLB et H. R. GRIEM, *Phys. Fluids*, vol. 3, nº 6, 1960, p. 843.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Mise en vitesse entre plans parallèles indéfinis d'un liquide électroconducteur soumis à un champ magnétique transversal.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse**, **René Causse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude théorique de la mise en vitesse entre plans parallèles indéfinis d'un liquide visqueux et électroconducteur, soumis à un champ magnétique normal aux plans. Paramètres fondamentaux. Courbes théoriques pour quelques valeurs de ces paramètres.

Soient deux plans parallèles indéfinis écartés de $2a$, entre lesquels coule un liquide visqueux et électroconducteur soumis à un champ magnétique H normal à ces plans. La vitesse $\vec{v}$ en un point du liquide ne dépendra que de l'abscisse $x$ comptée sur un axe $\overrightarrow{Ox}$ perpendiculaire aux plans, à partir par exemple de la mi-distance des deux plans.

A un instant donné, pris pour origine des temps, le liquide est abandonné sans vitesse initiale à l'action d'un gradient de pression longitudinal $dp/dy$, l'axe $\overrightarrow{Oy}$ étant parallèle à $\vec{v}$.

Supposant que les lignes de courant électriques, parallèles à la troisième direction, soient réparties suivant $Ox$ de façon à annuler l'intensité du courant global entre les plans $x = a$ et $x = -a$, l'équation fondamentale du mouvement s'écrit, en utilisant les notations habituelles relatives aux constantes physiques du liquide : $\sigma$ pour la conductivité électrique, $\mu$ pour la perméabilité magnétique, $\nu$ pour la viscosité cinématique et $\rho$ pour la masse volumique :

$$(1) \qquad \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dy} + \nu\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{\sigma\mu^2 H^2}{\rho}\left(v - \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} v\,dx\right).$$

Si l'on pose

$$A^2 = \frac{\sigma\mu^2 H^2}{\rho\nu}, \qquad \nu A^2 t = \tau;$$

$$B = -\frac{1}{A^2\rho\nu}\frac{dp}{dy}, \qquad c(\tau) = \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} v(\tau, x)\,dx,$$

l'équation (1) devient

$$(2) \qquad \frac{\partial v}{\partial \tau} = B + \frac{1}{A^2}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - v + c(\tau).$$

Pour résoudre cette équation il est commode d'utiliser le calcul symbolique. Soit $u(q, x)$ l'image de la fonction $v(\tau, x)$ définie par l'intégrale de Carson :

$$u(q, x) = q\int_0^\infty e^{-q\tau} v(\tau, x)\,d\tau.$$

L'équation (2) peut alors être remplacée par l'équation symbolique

$$(3)\qquad \frac{1}{A^2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - (q+1)\,u = -(B+D), \qquad \text{avec}\quad D = \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} u(q, x)\,dx,$$

$qu$ étant l'image de $\partial v/\partial \tau$ (compte tenu de la condition initiale $v = 0$ pour $\tau = 0$).

La solution générale de l'équation (3) est

$$u = \frac{B+D}{q+1} + C_1\, e^{A\sqrt{q+1}\,x} + C_2\, e^{-A\sqrt{q+1}\,x}.$$

Les constantes $C_1$ et $C_2$ se calculent en tenant compte des conditions aux limites $v = 0$ pour $x = \pm a$, ce qui donne

$$u = \frac{B+D}{q+1}\left[1 - \frac{e^{\alpha x} + e^{-\alpha x}}{e^{\alpha a} + e^{-\alpha a}}\right], \qquad \text{avec}\quad \alpha = A\sqrt{q+1}.$$

Après détermination de D par intégration de cette relation, la solution finale de l'équation symbolique est

$$u = \frac{\alpha a B(\operatorname{ch}\alpha a - \operatorname{ch}\alpha x)}{q\alpha a \operatorname{ch}\alpha a + \operatorname{sh}\alpha a}.$$

Utilisant les règles connues du calcul symbolique, la solution correspondant à la fonction réelle $v(t, x)$ s'écrit alors

$$(4)\quad v = -\frac{a^2}{\eta}\frac{dp}{dy}\frac{1}{M^2}\left[M\,\frac{\operatorname{ch} M - \operatorname{ch} M\dfrac{x}{a}}{\operatorname{sh} M} + \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{2\,e^{q_n M^2 \frac{\nu t}{a^2}}\left(\operatorname{ch} M\sqrt{q_n+1} - \operatorname{ch} M\sqrt{q_n+1}\,\dfrac{x}{a}\right)}{q_n(3 - M^2 q_n^2)\operatorname{ch} M\sqrt{q_n+1}}\right].$$

où les $q_n$ sont les racines simples de l'équation

$$q\alpha a \operatorname{ch}\alpha a + \operatorname{sh}\alpha a = 0,$$

M étant le nombre de Hartmann $\mu a H(\sigma/\eta)^{1/2}$.

A partir de la formule (4) on peut facilement calculer l'expression de la vitesse moyenne V du liquide. On obtient alors

$$V = \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} v\,dx$$

$$= -\frac{1}{M^2}\frac{a^2}{\eta}\frac{dp}{dy}\left[M\coth M - 1 + \sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{2\,e^{q_n M^2\frac{\nu t}{a^2}}\left(\operatorname{ch} M\sqrt{q_n+1} - \dfrac{\operatorname{sh} M\sqrt{q_n+1}}{M\sqrt{q_n+1}}\right)}{q_n(3 - M^2 q_n^2)\operatorname{ch} M\sqrt{q_n+1}}\right]$$

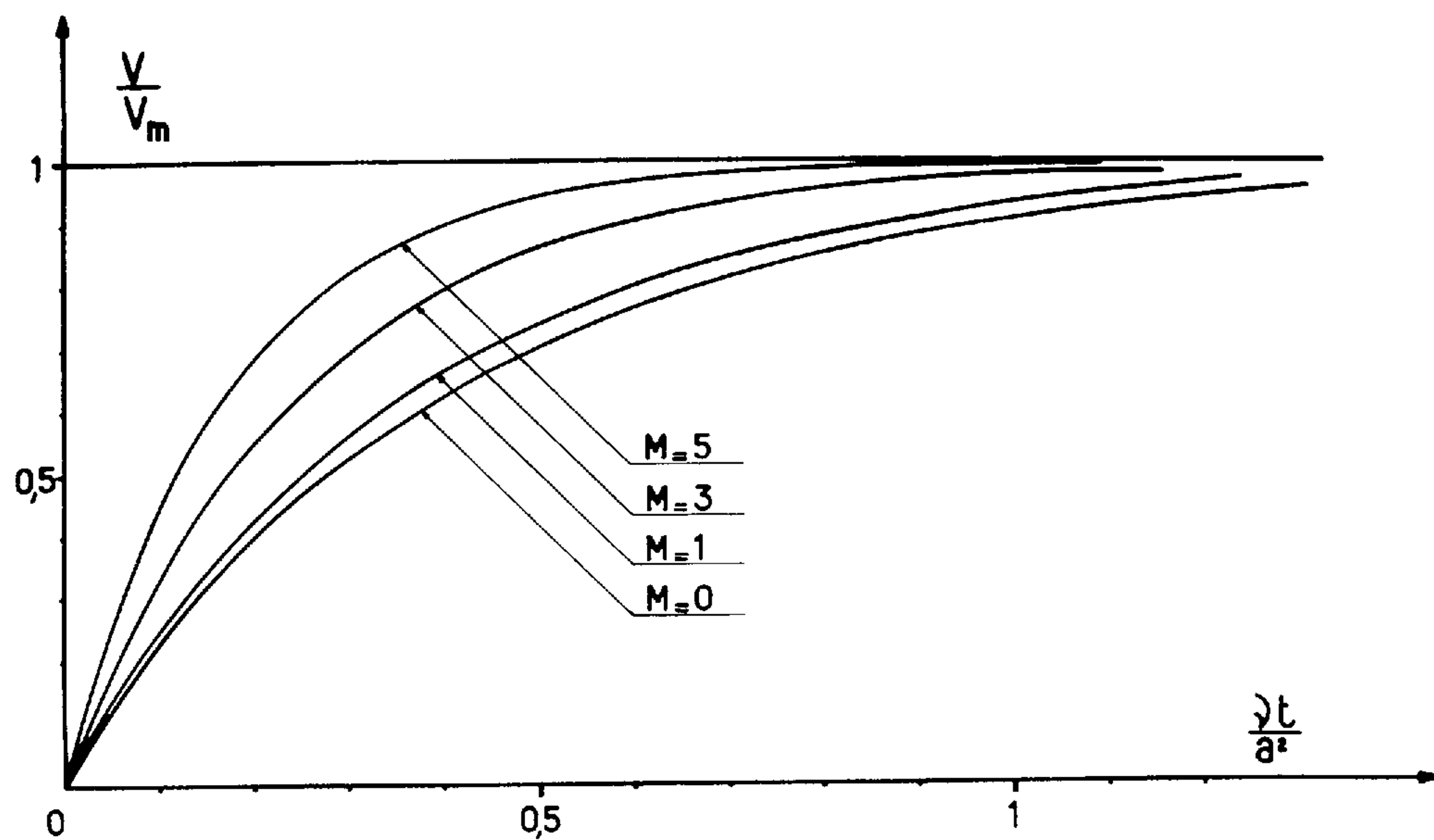
ou

$$(5)\qquad \frac{V}{V_M} = 1 + \frac{1}{M\coth M - 1}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{2\,e^{q_n M^2\frac{\nu t}{a^2}}}{q_n(3 - M^2 q_n^2)}\left(1 - \frac{\operatorname{th} M\sqrt{q_n+1}}{M\sqrt{q_n+1}}\right),$$

$V_M$ désignant ici la vitesse moyenne du régime permanent

$$V_M = -\frac{1}{M^2}\frac{a^2}{\eta}\frac{dp}{dy}[M\coth M - 1].$$

On retrouve dans les formules (4) et (5) les paramètres fondamentaux déjà mis en évidence par ailleurs ([1]) : le nombre de Hartmann et le nombre $\nu t/a^2$.




Les courbes jointes représentent les variations du rapport $V/V_M$ en fonction de $\nu t/a^2$ pour des valeurs de M comprises entre o et 5. Elles soulignent notamment l'effet de freinage du champ magnétique et le fait que le régime permanent s'établit d'autant plus vite que M est plus élevé.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) E. Crausse, R. Causse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2463.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

AUTOMATIQUE APPLIQUÉE. — *Sur le calcul d'une chaîne de régulation comportant des redresseurs triodes.* Note (*) de M. **Georges Giralt**, transmise par M. Charles Camichel.

La structure générale d'une chaîne de régulation dont l'étage de puissance est constitué par des redresseurs contrôlés (thyratrons, thyratrons solides, etc.) est donnée par le schéma de la figure 1. Il est supposé, pour tout ce qui suit, que la commande des redresseurs est effectuée par un train d'impulsions dont on fait varier la phase.

Nous nous proposons de déterminer les éléments du circuit de filtrage et de l'amplificateur $g$ pour que d'une part $V_S$ soit stable en absence de perturbations extérieures et pour que d'autre part, l'écart dynamique en régime perturbé soit borné par deux quantités connues.

Nous limiterons cet exposé au cas des filtres en $\pi$ non inductifs alimentés par un redresseur double alternance et nous poserons que le débit $I_S$ ne dépend pas de $V_S$ (ce qui est le cas en toute rigueur lorsque $V_S$ alimente un régulateur de tension classique du type série, on obtient alors un régulateur de tension à double chaîne de régulation) [1].

Si l'on néglige la réactance de fuites totales du transformateur, la chute de tension dans le redresseur et l'élévation de tension aux bornes de $C_1$, on obtient $I_S$ par la relation

$$I_{S_0}=\frac{V_{S_0}}{\pi R_T}\left[\frac{\cos\varphi_a-\cos\varphi_e}{\sin\varphi_e}+\varphi_a-\varphi_e\right].$$

où $R_T$ est la résistance totale ramenée au secondaire du transformateur qui limite le courant de pointe traversant le redresseur.

$\varphi_a$ et $\varphi_e$ les angles d'amorçage et d'extinction du redresseur avec $\sin\varphi_e = V_{S_0}/V_0$ (*fig.* 2).

Les instants où le contrôle s'effectue étant échantillonnés à la fréquence $2f$ on définira un gain en boucle ouverte par le rapport $G = \Delta V_{S[t+(T/2)]}\, \Delta V_e(t)$, ce gain étant une constante dans le cas où la charge $\Delta q$ injectée en $C_2$ par le signal $\Delta V_e$ a atteint pratiquement l'équilibre dans le circuit de filtrage $C_2$, $C_1$, R, c'est-à-dire à la condition qu'on ait $(C_1C_2)/(C_1+C_2)R < 1/4f$. On a alors

$$G=\frac{V_{S_0}(\sin\varphi_a-\sin\varphi_e)}{\sin\varphi_0\, R_T C_1+C_2)}g,$$

avec $g$ gain de l'amplificateur détecteur d'écart exprimé en secondes par volt.

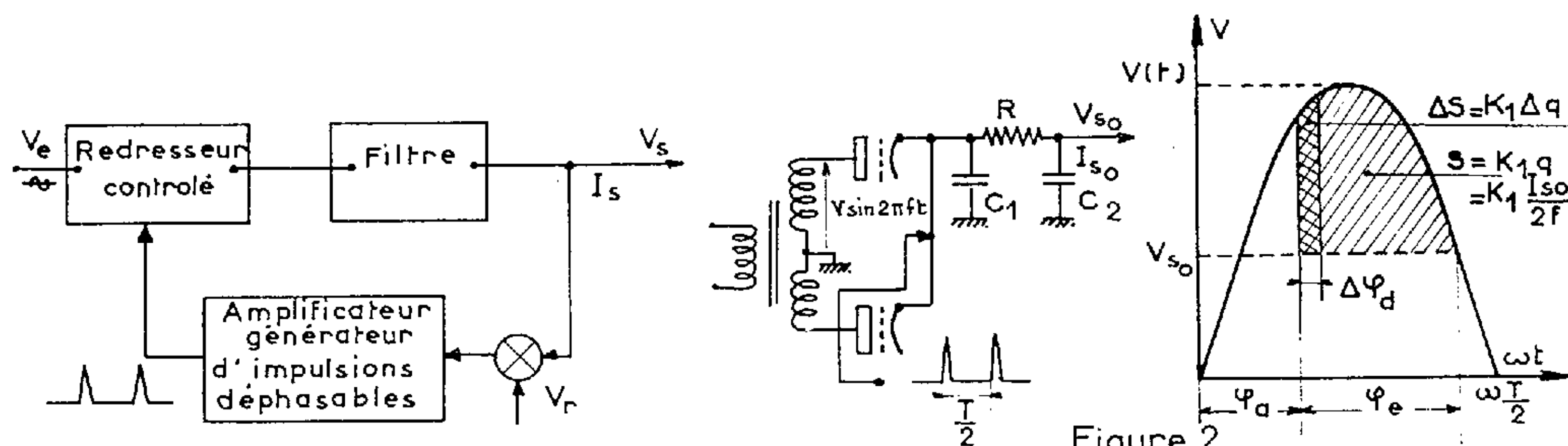
Le système en boucle fermé sera stable si l'on a la condition $-2 < G < 0$.

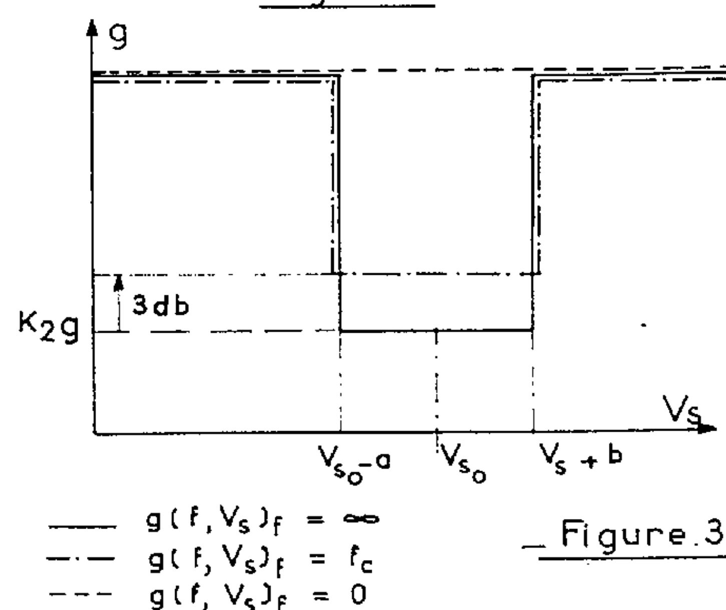
Or, le plus souvent les performances demandées conduisent à une valeur maximale de G très nettement supérieure à 2 en module. Pour assurer alors la stabilité il est possible très simplement de réaliser l'amplificateur $g$

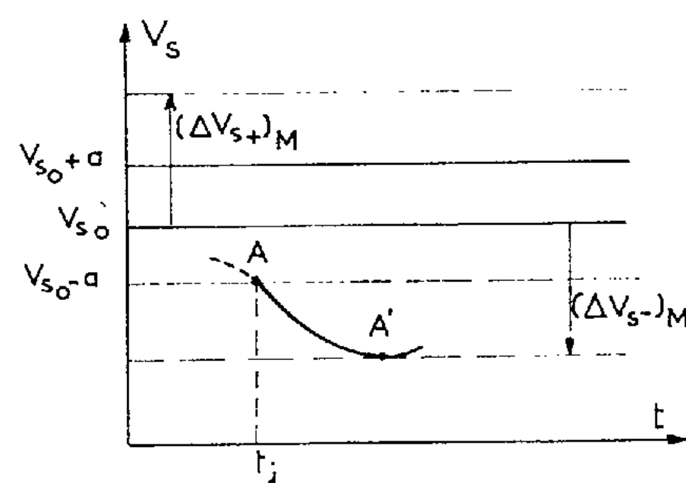
avec les caractéristiques $g(f, \varphi_e)$ données sur la figure 3, c'est-à-dire de créer un « puits de gain » pour des amplitudes du signal d'erreur en régime dynamique inférieures à un module donné.

Des considérations tirées essentiellement de l'expérience nous conduisent à adopter : $a \# b \# I_{S_M}/4 f C_2$, $f_c \# f/50$.

Si une théorie approfondie présente des grandes difficultés, il est par contre possible d'obtenir beaucoup plus aisément avec une approximation suffisante deux grandeurs essentielles : les écarts dynamiques maximaux




$(\Delta V_{S-})_M$ et $(\Delta V_{S+})_M$ lors des deux perturbations exceptionnellement dures constituées par l'établissement et la coupure brusque du débit maximal $I_{S_M}$ aux instants les plus défavorables.

Lors de l'instant de contrôle $t_i$ la valeur extrême de $V_S$ n'entraînant pas une commande du redresseur fournissant l'énergie maximale au filtre est voisine de la limite inférieure du puits de gain (point A, *fig.* 4) et les conditions les plus défavorables sont donc réunies pour que, à l'instant $t_i + \varepsilon$ l'appel du débit maximal $I_{S_M}$ survienne. On peut alors démontrer que si l'on a $RC_2 = 1/2f$, la courbe $V_S(t)$ passe par un minimum en A′ majoré par $V_A - V_{A'} = I_{S_M}/2 f C_2$. Il vient alors : $(\Delta V_{S-})_M \leqq 3\, I_{S_M}/(4 f C_2)$.

Les conditions sont compatibles dans un cas pratiquement très intéressant : $C_2 = 2 C_1$.

Si la tension $V_S$ est une constante, le calcul de $(\Delta V_{S+})_M$ ne présente pas de difficulté et l'on obtient une valeur voisine de $I_{S_M}/2 f (C_1 + C_2)$.

Dans le cas plus général où l'on fait varier $V_S$ entre deux limites $V_{S_M}$ et $V_{S_m}$ assez éloignées :

$$(\Delta V_S)_M \leq \frac{R^2 C^2 \omega^2}{f C_2} I_{S_M} \quad \text{ou} \quad \frac{4k-3}{12 f C_2} I_{S_M},$$

où l'on a $C = C_1 C_2/(C_1 + C_2)$ et $g$ est donné par l'expression

$$k = \frac{\sin\theta_2 - \sin\theta_1' + \cos\theta_2\,(\theta_1 - \theta_2)}{(\theta_1 - \operatorname{tg}\theta_1)\cos\theta_1},$$

avec

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta_1\right) = \frac{V_{S_M}}{V} \quad \text{et} \quad \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_2\right) = \frac{V_{S_M}}{V}.$$

Enfin, l'ondulation résiduelle crête à crête de la tension $V_S$ est donnée par la relation $a/\pi$.

Les relations précédentes permettent de résoudre le problème du dimensionnement des éléments de la chaîne de régulation dans le cas du filtre à capacité d'entrée. Des considérations analogues ont été développées pour les filtres à inductance d'entrée, les problèmes liés à la théorie approfondie du dispositif étant actuellement en cours d'études.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) Brevet C. N. R. S. n° 1.236.606; J. LAGASSE et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 91.

(*Université de Toulouse,*
*Laboratoire de Génie électrique,* 2, *rue des Écoles, Toulouse.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Variations spectrales de* H. D. 50138 *observées à grande dispersion.* Note (*) de Mme **Véra Doazan**, présentée par M. André Danjon.

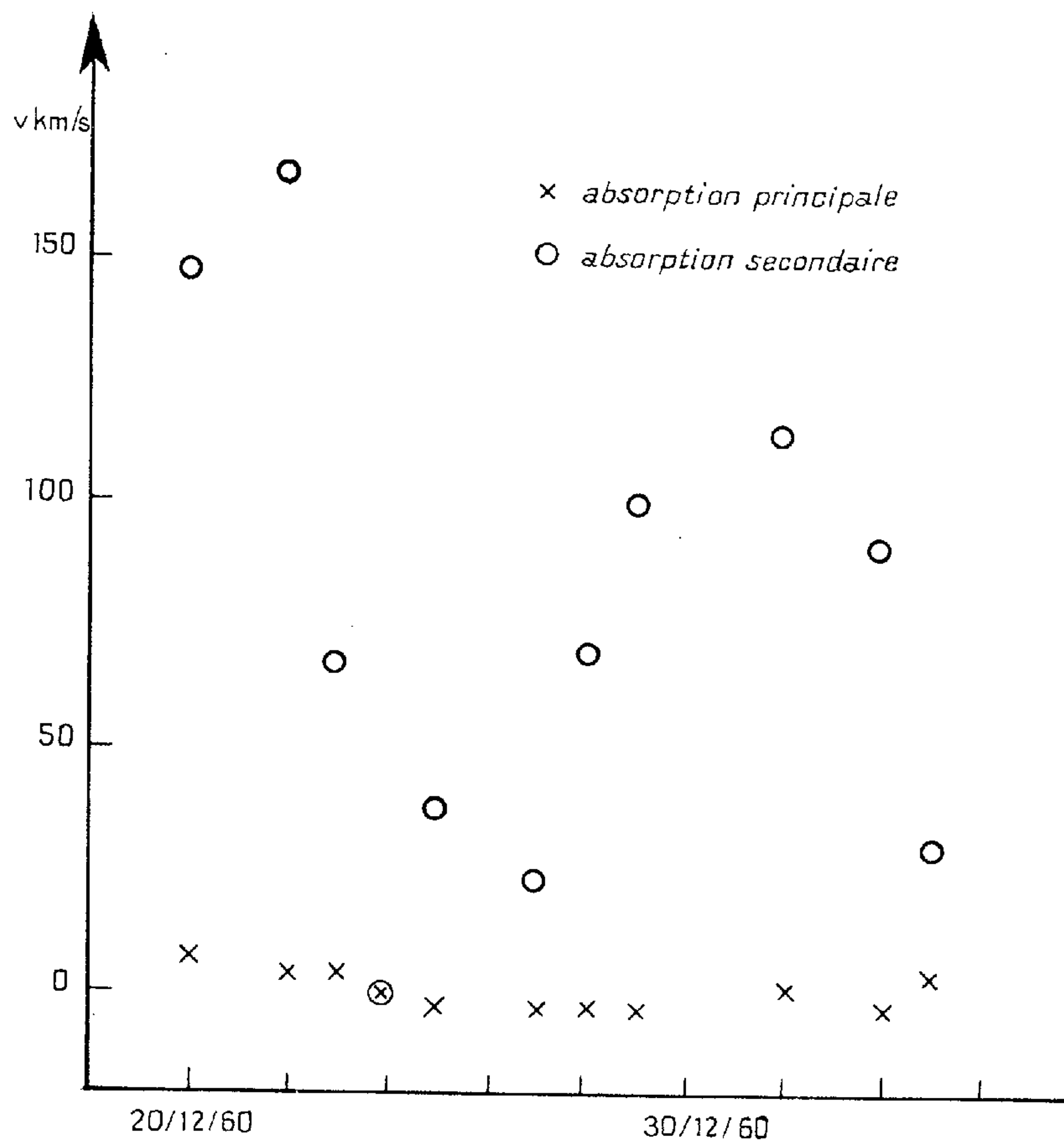
On donne les résultats d'observation de spectres de H. D. 50138 pris à grande dispersion. Les raies d'absorption se composent d'une absorption principale dont la vitesse radiale varie lentement et d'une absorption secondaire dont les déplacements rapides pourraient expliquer, en partie, les variations V/R des composantes d'émission.

Le spectre d'enveloppe de H. D. 50138 [1] a été étudié par Merrill [2], Struve et Swings [3], E. M. et G. R. Burbridge [4], V. Doazan [5] et L. Houziaux [6]. Les variations spectrales ont été généralement attribuées au mouvement relatif de l'absorption par rapport à l'émission, produisant ainsi des variations V/R des composantes d'émission. Seize spectres pris à l'Observatoire de Haute-Provence au télescope de 193 cm m'ont permis d'aborder une étude à grande dispersion des variations spectrales de l'enveloppe. Les clichés W 175, W 179, ont été pris sur plaques 103 *a*F Kodak avec le réseau A I (dispersion 12,4 Å/mm), les autres clichés ont été pris sur plaques II *a* O chauffées Kodak avec le réseau B I (dispersion 9,7 Å/mm).

*Description du spectre.* — Les larges raies d'absorption d'hydrogène de l'étoile centrale sont visibles jusqu'à $H_{16}$. D'après la classification Herman-Rojas elles correspondent au type B 7 V, d'après celle de Chalonge [6] au type B 5 III ou B 5 IV, l'étoile est classée B 9 dans le catalogue de Harvard. Les variations importantes du spectre d'enveloppe pourraient être la cause de ces désaccords. Celui-ci se compose : *a.* d'une raie d'émission double visible jusqu'à $H_{12}$ pour l'hydrogène, le rapport V/R des deux composantes augmente le long de la série Balmer et varie rapidement dans le temps; *b.* d'une raie d'absorption, décomposable en deux raies : une raie d'absorption principale, fine et intense, visible jusqu'à $H_{30}$, une raie d'absorption secondaire, fortement déplacée du côté rouge ou violet de l'absorption principale, visible parfois jusqu'à $H_{12}$. Sur certains spectres sa présence n'est décelable que par la dissymétrie de l'absorption principale. Toutes les raies fortes de Fe II, Ti II, Ca II, Na I, présentent le même caractère.

*Vitesse radiales.* — On a mesuré les vitesses radiales des absorptions principales des raies d'enveloppe. On observe une progression positive des vitesses le long de la série Balmer, elle atteint un palier vers H 8. Ceci indique que les atomes sont accélérés vers l'intérieur de l'étoile. Les vitesses de Fe II, Ti II, Ca II, $H_n$ ($n > 8$), ne présentent pas de différences significatives. On donne dans la troisième colonne du tableau I la moyenne de ces vitesses. La précision des mesures est de $\pm$ 5 km/s. Pour déterminer le centre de l'absorption secondaire on a dû tracer, à partir des ailes des composantes d'émission, une raie unique. On en déduit une raie d'absorption

décomposable en absorption principale et secondaire. Ce procédé est délicat et peu précis car le profil des ailes d'émission varie et l'hypothèse d'un déplacement de l'émission sans modification de profil est peu vraisemblable. On a toutefois essayé de le modifier le moins possible de sorte que nos résultats donnent une première approximation des variations des absorptions secondaires. On a appliqué cette méthode à la raie K où le centre de l'absorption secondaire est le plus facile à localiser en raison de sa forte




intensité. Les vitesses des absorptions secondaires sont plus faibles pour l'hydrogène et Fe II que pour Ca II K mais les sens de variation sont les mêmes. Les mesures relatives à la raie K figurent dans la quatrième colonne du tableau I. Les variations des vitesses sont représentées sur la figure 1. Sur les spectres pris à faible dispersion, les absorptions secondaires ne sont pas décelables. Leur présence et leur déplacement rapide pourraient expliquer les variations V/R des composantes d'émission.

Les courbes de vitesses radiales montrent que les vitesses des raies satellites varient beaucoup plus rapidement que celles des absorptions principales et qu'il n'y a pas de rapport entre ces deux variations. Ce résultat n'est pas en faveur de l'hypothèse d'une binaire. On penserait

plutôt que l'étoile est entourée de trois enveloppes : *a.* une enveloppe émissive; *b.* une enveloppe absorbante à variation lente; *c.* une enveloppe absorbante à variation rapide qui serait le siège de mouvements turbulents à grande échelle. Nous avons observé des phénomènes analogues dans d'autres spectres de Be comme H. D. 45910 et H. D. 218393. Des observations régulières à grande dispersion sont nécessaires pour préciser la nature de ces absorptions.

TABLEAU I.

| Dates. | N° du spectre. | Abs. pr. (Hn). | Abs. sec. (raie K). |
|---|---|---|---|
| 30 février 1960 | W 175 | +16 | – |
| 23 » » | W 179 | +24 | — 46 |
| 17 octobre » | W 443 | + 4 | — 8 |
| 26 » » | W 446 | 0 | + 46 |
| 29 » » | W 448 | — 4 | 0 |
| 20 décembre » | W 535 | + 8 | +148 |
| 22 » » | W 547 | + 4 | +168 |
| 23 » » | W 555 | + 4 | + 68 |
| 24 » » | W 565 | 0 | 0 |
| 25 » » | W 572 | — 3 | + 38 |
| 27 » » | W 576 | — 3 | + 23 |
| 28 » » | W 581 | — 3 | + 69 |
| 29 » » | W 586 | — 3 | +100 |
| 1er janvier 1961 | W 593 | + 1 | +115 |
| 3 » » | W 602 | — 3 | + 92 |
| 4 » » | W 608 | + 3 | + 30 |

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) H. D. 50138 : $\alpha$ (1950) = 6 h 49 m; $\delta$ (1950) = — 6°54; $m$ = 6,6.

(2) *A. P. J.*, 73, 1931, p. 348; 116, 1952, p. 507.

(3) *P. A. S. P.*, 52, 1940, p. 294; *A. P. J.*, 98, 1943, p. 91.

(4) *A. P. J.*, 119, 1954, p. 502.

(5) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 296.

(6) *J. Obs.*, 43, n° 12, 1960, p. 217-228.

*(Observatoire de Paris-Meudon.)*

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Inductions de gravitation.* Note (*) de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous supposons que le champ de gravitation

$$\psi_{\mu\nu,\rho} = \partial_\mu \psi_{\nu\rho} - \partial_\nu \psi_{\mu\rho} \tag{1}$$

défini dans un espace minkowskien satisfait, dans le cas du vide, aux équations

$$\partial^\rho \psi_{\rho\mu,\nu} = 0. \tag{2}$$

sans tenir compte de la présence d'une énergie gravitationnelle ni de termes de masse (en $k^2 \psi_{\mu\nu}$) ([1]). Ces équations sont déductibles d'un principe variationnel appliqué au lagrangien

$$\mathcal{L}_{\text{vide}} = \frac{\sqrt{-\eta}}{4} \eta^{\mu\alpha} \eta^{\nu\beta} \eta^{\rho\sigma} \psi_{\mu\nu,\rho} \psi_{\alpha\beta,\sigma} \tag{3}$$

pour des variations $\delta\psi_{\mu\nu}$, nulles à la limite du domaine d'intégration.

En présence des sources du champ, sources représentées par le tenseur matériel $M_{\mu\nu}$, on peut admettre que des inductions $F_{\mu\nu,\rho}$ doivent être substituées au champ. Pour obtenir des relations relativistes champ-induction, on peut appliquer un procédé analogue à celui qui est utilisé en théorie maxwellienne ([2]).

Nous définirons ainsi un lagrangien susceptible de s'adapter au cas matériel en posant

$$\mathcal{L}_{\text{mat}} = \frac{\sqrt{-\eta}}{4\, \varepsilon' \mu'^2} b^{\mu\alpha} b^{\nu\beta} b^{\rho\sigma} \psi_{\mu\nu,\rho} \psi_{\alpha\beta,\sigma} + \chi \psi^{\mu\nu} M_{\mu\nu}, \tag{3'}$$

avec

$$b^{\mu\alpha} = \eta^{\mu\alpha} + (\varepsilon'\mu' - 1)\, u^\mu u^\alpha, \qquad b_{\mu\alpha} = \eta_{\mu\alpha} - \frac{\varepsilon'\mu' - 1}{\varepsilon'\mu'} u_\mu u_\alpha.$$

$\eta_{\mu\alpha}$ représente la métrique minkowskienne (on pourrait, bien entendu, utiliser une métrique quelconque) et $u^\alpha$ les composantes de la quadrivitesse d'univers. $\mu'$ et $\varepsilon'$ définissent, pour le champ de gravitation, les analogues d'une perméabilité magnétique et d'une constante diélectrique. Comme en électromagnétisme,

$$b_{\mu\alpha} b^{\nu\alpha} = \delta^\nu_\mu.$$

Les « inductions de gravitation » sont alors définies comme les quantités conjuguées

$$\mathcal{F}^{\mu\nu,\rho} = 2 \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{mat}}}{\partial \psi_{\mu\nu,\rho}} = \frac{\sqrt{-\eta}}{\varepsilon' \mu'^2} b^{\mu\alpha} b^{\nu\beta} b^{\rho\sigma} \psi_{\alpha\beta,\sigma}.$$

On obtient alors les relations suivantes :

$$(4)\qquad F_{\mu\nu,\rho} = \frac{1}{\varepsilon'\mu'^2}[\psi_{\mu\nu,\rho} + (\varepsilon'\mu' - 1)(\psi_{\mu\nu,\lambda}u_\rho + \psi_{\mu\lambda,\rho}u_\nu + \psi_{\lambda\nu,\rho}u_\mu)u^\lambda + (\varepsilon'\mu' - 1)^2(\psi_{\mu\lambda,\tau}u_\nu + \psi_{\lambda\nu,\tau}u_\mu)u^\lambda u^\tau u_\rho]$$

les indices étant, bien entendu, élevés et abaissés à l'aide de la métrique $\gamma_{\mu\nu}$.

Il résulte alors de (4)

$$(5_1)\qquad F_{\mu\nu,\rho}u^\nu = \frac{1}{\mu'}[\psi_{\mu\nu,\rho}u^\nu + (\varepsilon'\mu' - 1)\psi_{\mu\nu,\lambda}u^\nu u^\lambda u_\rho],$$

$$(5_2)\qquad F^{*}_{\mu\nu,\rho}u^\nu = \frac{1}{\varepsilon'\mu'^2}[\psi^{*}_{\mu\nu,\rho}u^\nu + (\varepsilon'\mu' - 1)\psi^{*}_{\mu\nu,\lambda}u^\nu u^\lambda u_\rho]$$

et

$$(6)\qquad F_{\mu\nu,\rho}u^\rho = \frac{1}{\mu'}[\psi_{\mu\nu,\rho}u^\rho + (\varepsilon'\mu' - 1)(\psi_{\mu\lambda,\rho}u_\nu + \psi_{\lambda\nu,\rho}u_\mu)u^\lambda u^\rho].$$

On en déduit les relations

$$(7_1)\qquad F_{\mu\nu,\rho}u^\nu u^\rho = \varepsilon'\psi_{\mu\nu,\rho}\mu^\nu u^\rho,$$

$$(7_2)\qquad F^{*}_{\mu\nu,\rho}u^\nu u^\rho = \frac{1}{\mu'}\psi^{*}_{\mu\nu,\rho}u^\nu u^\rho$$

très parentes de celles qu'on peut établir en électromagnétisme

$$F_{\mu\nu}u^\nu = \varepsilon\varphi_{\mu\nu}u^\nu, \qquad F^{*}_{\mu\nu}u^\nu = \frac{1}{\mu}\varphi^{*}_{\mu\nu}u^\nu.$$

Si l'on poursuivait cette correspondance, la loi d'Ohm dont l'expression relativiste est

$$J^\rho - u^\rho(J^\mu u_\mu) = -\frac{4\pi\sigma}{c}\varphi^{\rho\sigma}u_\sigma$$

aurait, pour analogue,

$$u_\sigma M^{\rho\sigma} - u^\rho(M_{\mu\nu}u^\mu u^\nu) = -\frac{4\pi\sigma'}{c}\psi^{\rho\lambda,\sigma}u_\lambda u_\sigma$$

dans le cas d'une théorie du champ de gravitation. Le courant de convection $(J^\mu u_\mu)u^\rho = J_0^{(0)}u^\rho$ serait alors remplacé par une énergie de convection $(M_{\mu\nu}u^\mu u^\nu)u^\rho = M_{00}^{(0)}u^\rho$.

Dans le système propre ($u^p = 0$, $u^0 = 1$) les relations (7) se réduisent à

$$F_{p0,0} = \varepsilon'\psi_{p0,0}, \qquad F_{qr,0} = \frac{1}{\mu'}\psi_{qr,0}$$

entre les composantes d'un champ gravitostatique.

Bien entendu, en présence de matière, les équations déduites des variations de (3)′ feraient intervenir les inductions et s'écriraient

$$\partial_\rho F^{\rho\mu,\nu} = \chi M^{\mu\nu},$$

le champ $\psi_{\mu\nu,\rho}$ étant toujours défini par (1).

Ces conclusions — évidemment formelles — permettraient en principe de prévoir l'influence d'un champ électromagnétique sur la propagation de « rayons de gravitation », c'est-à-dire un phénomène réciproque du deuxième effet prévu par la Relativité générale. On sait que l'action d'un champ de gravitation statique, à symétrie sphérique, sur la propagation des rayons lumineux peut être interprétée comme l'influence d'un milieu réfringent d'indice $n\,(\mathrm{G}\,m/r) = \sqrt{\varepsilon\mu}$ (3). Réciproquement, les effets d'un champ électrostatique sur la propagation d'ondes de gravitation reviendraient à doter le vide d'un indice $n'\,(\mathrm{C}\,q/r) = \sqrt{\varepsilon'\mu'}$. La propagation des « rayons de gravitation » s'effectuerait alors comme si elle avait lieu dans un milieu d'indice $n'$ et ferait intervenir les inductions précédemment définies.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) M.-A. TONNELAT, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 158; *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2475.

(2) PHAM MAU QUAN, *J. Rat. Mech. Anal.*, 5, n° 3, 1956, p. 473. *Cf.* aussi L. BEL, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 17, 1961, p. 1.

(3) M. MOSHINSKY, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 514.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Charge muonique et nouvelle transformation de jauge générale.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie la forme générale de la nouvelle invariance de jauge des champs de doublet de masse [1]. Une jauge particulière introduit la « charge muonique » et permet d'éviter certaines difficultés que pourrait soulever le champ $C_\lambda$ [1], la nouvelle règle de sélection restant inchangée.

Nous avons montré [1] qu'un champ de doublet de masse est invariant par deux transformations de jauge indépendantes, celle à « jauge exponentielle » et celle à « jauge sin-cos », celle-ci étant une rotation de l'espace à deux dimensions $\psi(m)-\psi(-m)$. La première invariance de jauge implique la conservation du courant électrique du doublet

$$(1)\qquad ej_\lambda = ie[\bar\psi(m)\gamma_\lambda\psi(m)+\bar\psi(-m)\gamma_\lambda\psi(-m)] = ie\bar\psi_a\gamma_\lambda\psi_a + ie\bar\psi_b\gamma_\lambda\psi_b,$$

et introduit l'interaction avec le champ électromagnétique $A_\lambda$. La seconde invariance de jauge engendre la conservation d'un nouveau courant du doublet

$$(2)\qquad \varepsilon i_\lambda = i\varepsilon[\bar\psi(m)\gamma_\lambda\gamma_5\psi(-m)+\bar\psi(-m)\gamma_\lambda\gamma_5\psi(m)] = i\varepsilon\bar\psi_a\gamma_\lambda\psi_a - i\varepsilon\bar\psi_b\gamma_\lambda\psi_b,$$

et introduit l'interaction avec le nouveau champ $C_\lambda$ [1]. Les deux invariances de jauge sont commutatives, donc superposables.

Considérons maintenant une transformation de jauge générale qui est une sorte de superposition des deux transformations citées plus haut,

$$(3)\qquad \begin{cases} \psi(m) \to e^{i\alpha\theta}[\cos\beta\theta\,\psi(m) - i\sin\beta\theta\gamma_5\,\psi(-m)], \\ \psi(-m) \to e^{i\alpha\theta}[\cos\beta\theta\,\psi(-m) - i\sin\beta\theta\gamma_5\,\psi(m)], \end{cases}$$

d'où les transformations de jauge correspondantes des deux membres $a$ et $b$ du doublet,

$$(4)\qquad \psi_a \to e^{i(\alpha-\beta)\theta}\psi_a, \qquad \psi_b \to e^{i(\alpha+\beta)\theta}\psi_b,$$

$\theta$ étant une phase arbitraire, et $\alpha$ et $\beta$ deux constantes arbitraires et réelles. L'invariance du doublet de masse par la transformation de jauge générale (3) nécessite l'introduction d'un nouveau champ, $C'_\lambda$, qui doit se transformer suivant

$$(5)\qquad C'_\lambda \to C'_\lambda + \varepsilon'^{-1}\partial_\lambda\theta,$$

et dont l'interaction avec le doublet de masse est déterminée par le lagrangien

$$(6)\qquad L'_C = \varepsilon'(\alpha j_\lambda - \beta i_\lambda)C'_\lambda = i(\alpha-\beta)\varepsilon'\bar\psi_a\gamma_\lambda\psi_a C'_\lambda + i(\alpha+\beta)\varepsilon'\bar\psi_b\gamma_\lambda\psi_b C'_\lambda.$$

Dans l'interaction avec le champ $C'_\lambda$, le membre $a$ du doublet de masse a donc une « charge » $(\alpha-\beta)\varepsilon'$ et le membre $b$ une « charge » $(\alpha+\beta)\varepsilon'$.

Considérons une jauge particulière correspondant à $\alpha = \beta = 1/2$. Dans ce cas, le membre $a$ du doublet sera neutre, tandis que le membre $b$ aura une charge $\varepsilon'$ vis-à-vis du champ $C'_\lambda$. Malgré la présence d'une phase exponentielle dans la transformation (3), celle-ci n'exclut pas la jauge électromagnétique qui est également exponentielle. Dans le cas de la jauge particulière, le lagrangien total du champ de doublet de masse, du champ électromagnétique $A_\lambda$ et du champ $C'_\lambda$ en interaction sera évidemment

$$(7)\quad \begin{aligned} L = {} & \bar\psi(m)\gamma_\lambda\partial_\lambda\psi(m) - \bar\psi(-m)\gamma_\lambda\partial_\lambda\psi(-m) \\ & - m_1[\bar\psi(m)\psi(m) - \bar\psi(-m)\psi(-m)] + m_2[\bar\psi(m)\gamma_5\psi(-m) - \bar\psi(-m)\gamma_5\psi(m)] \\ & + ej_\lambda A_\lambda + \frac{\varepsilon'}{2}(j_\lambda - i_\lambda)C'_\lambda - \frac{1}{4}F_{\lambda\rho}F_{\lambda\rho} - \frac{1}{4}K'_{\lambda\rho}K'_{\lambda\rho} \\ = {} & -\bar\psi_a[\gamma_\lambda(\partial_\lambda - ieA_\lambda) + m_a]\psi_a - \bar\psi_b[\gamma_\lambda(\partial_\lambda - ieA_\lambda - i\varepsilon' C'_\lambda) + m_b]\psi_b \\ & - \frac{1}{4}F_{\lambda\rho}F_{\lambda\rho} - \frac{1}{4}K'_{\lambda\rho}K'_{\lambda\rho}, \end{aligned}$$

$$F_{\lambda\rho} = \partial_\lambda A_\rho - \partial_\rho A_\lambda, \qquad K'_{\lambda\rho} = \partial_\lambda C'_\rho - \partial_\rho C'_\lambda.$$

Dans le doublet leptonique ($e$, $\mu$) et le doublet neutrinique ($\nu$, $\omega$), $e$ et le « neutrino électronique » $\nu$ sont donc neutres, tandis que $\mu^-$ et le « neutrino muonique » $\omega$ ont une charge $\varepsilon'$ vis-à-vis du champ $C'_\lambda$; puis $\mu^+$ et $\omega^c$ ont une charge $-\varepsilon'$. Nous appellerons donc $\varepsilon'$ la « charge muonique ». Si les doublets de masse baryoniques comme ($p$, $\Xi^{-c}$) et ($n$, $\Xi^{0c}$) interagissent aussi avec $C'_\lambda$, les nucléons seront neutres; seules les particules $\Xi^0$ et $\Xi^-$ auront une charge muonique $-\varepsilon'$.

Les interactions avec $A_\lambda$ et $C'_\lambda$ conservent à la fois la charge électrique $e$ et la charge muonique $\varepsilon'$. Les deux lois de conservation sont indépendantes et engendrent deux « règles de super-sélection », qui interdisent par exemple toutes les transitions $\mu - e$ non neutriniques [*cf.* ([1])]. La « charge muonique » peut être identifiée au « nombre muonique », nombre quantique introduit aux leptons par Schwinger en vue d'une nouvelle règle de sélection ([2]).

Les électrons et les nucléons étant neutres vis-à-vis du champ $C'_\lambda$, celui-ci n'engendrera aucune correction dans la structure des atomes; et dans le cas du positonium ou du muonium seule régira la force électromagnétique. La jauge particulière permet donc d'éviter les difficultés que pourrait soulever le champ $C_\lambda$ ([1]). Quant à l'existence du champ $C'_\lambda$, on ne pourra l'examiner que dans les interactions entre les muons, les neutrinos muoniques $\omega$, et éventuellement les baryons $\Xi$, etc. On remarque en particulier que la section efficace de la production des paires $\omega$-$\omega^c$ par les quanta $\varkappa'$ du champ $C'_\lambda$ serait grande, si la charge muonique $\varepsilon'$ n'était pas extrêmement petite. D'autre part, l'interaction entre $\varkappa'$ et $\gamma$ (photon) ne se produira que dans l'état intermédiaire $\mu^-$-$\mu^+$; la transformation $\gamma$-$\varkappa'$ aux énergies modérées aurait une probabilité très petite. Puis, il serait peut-être intéressant d'examiner une « électrodynamique à deux champs » ($A_\lambda$ et

$C_\lambda$ ou $C'_\lambda$) et de voir si des difficultés de l'électrodynamique usuelle puissent être remédiées; le rapport $\varepsilon/e$ ou $\varepsilon'/e$ y serait alors une constante significative.

Remarquons que théoriquement il n'y a *a priori* aucun argument qui puisse prédire les « charges » des membres *a* et *b* du doublet de masse dans l'interaction avec le champ $C'_\lambda$. En fait, tout comme les charges électriques de ces particules, ces charges aussi, soit $\alpha$ et $\beta$, ne pourront être déterminées que par les expériences, si toutefois le champ $C'_\lambda$ existait. On remarque pourtant que la jauge exponentielle et la jauge sin-cos sont deux jauges distinctes et indépendantes, car elles sont différentes au point de vue géométrique, étant donné que la jauge sin-cos est une rotation de l'espace à deux dimensions $\psi(m) - \psi(-m)$. De ce fait, on pourrait peut-être prescrire que la jauge exponentielle soit associée exclusivement à l'interaction électromagnétique; alors, associée à la seule jauge sin-cos, le nouveau champ $C_\lambda$ défini par $\alpha = 0$ et $\beta = 1$ [1] serait significatif au point de vue géométrique.

Signalons enfin qu'on peut également aborder le problème général de l'invariance de jauge d'un doublet de particules sans préciser aucun modèle du doublet. En fait, le lagrangien d'un doublet de particules *a-b*,

$$L_0 = -\bar{\psi}_a(\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_a)\psi_a - \bar{\psi}_b(\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_b)\psi_b, \tag{8}$$

est invariant par la transformation de jauge générale

$$\psi_a \to e^{i\Theta_a}\psi_a, \qquad \psi_b \to e^{i\Theta_b}\psi_b, \tag{9}$$

$\Theta_a$ et $\Theta_b$ étant deux phases arbitraires indépendantes. Supposons que les particules *a* et *b* ont une même charge électrique. Dans ce cas, les jauges $\Theta_a$ et $\Theta_b$ doivent comporter toutes les deux une même jauge électromagnétique, $\eta$; alors elles doivent se décomposer suivant

$$\Theta_a = \eta + \zeta_a \theta, \qquad \Theta_b = \eta + \zeta_b \theta, \tag{10}$$

$\theta$ étant une seconde jauge indépendante de $\eta$, et $\zeta_a$ et $\zeta_b$ deux constantes réelles. Quand on attribue au doublet de particules la structure spécifique d'un doublet M [1], on retrouvera la nouvelle transformation de jauge générale (3), où maintenant $\alpha = (\zeta_a + \zeta_b)/2$, $\beta = -(\zeta_a - \zeta_b)/2$. Nous donnerons les conclusions de ces considérations générales de l'invariance de jauge à une autre occasion.

(*) Séance du 3 janvier 1962.
(1) K. H. Tzou, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2868.
(2) J. Schwinger, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 407.

ULTRASONS. — *Phénomène de relaxation au sein de solutions soumises à un rayonnement ultrasonore.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois** et **Berdj Badilian**, présentée par M. Jean Lecomte.

On décrit l'existence de variations périodiques de diverses manifestations de la cavitation dans une solution soumise à un rayonnement ultrasonore d'énergie constante. Celles-ci concernent notamment la vibration et les caractéristiques des bulles formées, l'absorption de l'énergie ultrasonore, le bruit de cavitation et la température.

*Observations préliminaires.* — En soumettant une solution à une énergie ultrasonore constante, on observe l'existence alternée de deux modes de vibration des bulles de cavitation. Ces modes se distinguent par des différences dans : le nombre et le diamètre des bulles formées, leurs vibrations et leurs mouvements au sein de la solution, les variations de la température, le bruit de cavitation, la hauteur du geyser et la densité de l'aérosol, etc.

Le passage d'un mode à l'autre se fait spontanément et très rapidement, sans que l'œil puisse en suivre le déroulement; on constate seulement la préparation et le stade final de la transformation. Ce phénomène d'oscillations apparaît dans de nombreux liquides ou solutions : eau, alcools, solutions salines de diverses concentrations, etc. dans des limites de puissance définies par les conditions générales du traitement.

*Conditions des expériences.* — On utilise un générateur US de $F = 1$ MHz, dont la puissance peut varier entre 0 et 60 W pour une surface émettrice du transducteur de 12 cm², rayonnant dans une cuve parallélipipédique de volume de 200 cm³.

Pendant les traitements, une réfrigération permanente maintient la température moyenne à $25 \pm 1$°C. Les mesures de l'intensité ultrasonore, de la température instantanée et du bruit de cavitation ont été assurées par thermocouples et hydrophone. Les tensions apparaissant aux bornes de ces dispositifs ont été amplifiées et enregistrées en continu. Les exemples rapportés ici concernent une solution de KI à 50 %, dont les volumes sont respectivement de 20 et 40 cm³.

*Résultats.* — Dans les conditions expérimentales précitées, la constance de la reproduction des passages permet de définir une « fréquence de relaxation ». On peut, en effet, assimiler à des courbes de relaxation classique la forme des variations des paramètres de première importance, ou celle des effets qui peuvent être mis en évidence dans la solution par les enregistrements continus du bruit de cavitation, de l'intensité US, de la température instantanée, des effets chimiques, de la luminescence, etc. On peut ainsi mettre en évidence :

1° une augmentation importante de l'intensité du bruit de cavitation dans le mode II (*fig.* 1 *a*) par rapport au mode I.

2° la variation, en fonction du temps, des deux variables dépendantes, l'intensité US et la température instantanée (*fig.* 1 *b*). Les enregistrements montrent que : *a.* l'absorption des ultrasons est beaucoup plus faible dans le mode II que dans le mode I; *b.* une augmentation de température et d'intensité se manifeste au moment du passage spontané du mode I au mode II et subsiste pendant la durée de ce dernier. La variation de température dans les conditions précitées est de 1 à 2°C.

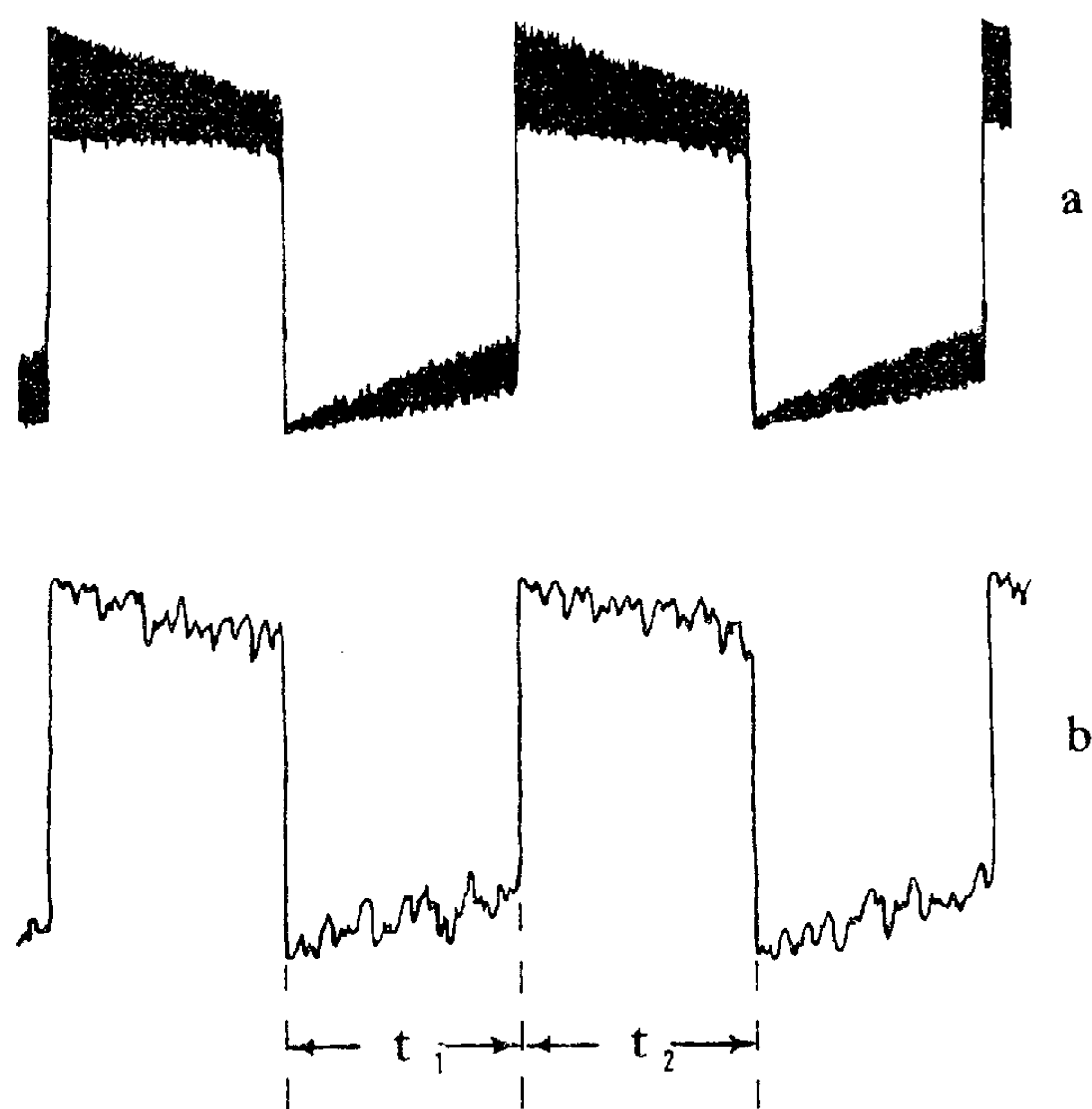



Fig. 1. — Diagrammes simultanés de : *a.* l'intensité du bruit de cavitation en $f(t)$; *b.* l'intensité ultrasonore ou la température en $f(t)$.

3° La relation de la fréquence des passages spontanés avec divers paramètres. La figure 2 représente la variation de la durée $t_1$ du mode I et $t_2$ du mode II, en fonction de la puissance US.

Les courbes montrent que : *a.* les passages périodiques et spontanés dans le mode II ne commencent qu'à partir d'une puissance $P_p$ (puissance de passage). En deçà de cette puissance, le mode I est permanent; *b.* l'augmentation de la puissance à partir de $P_p$ amène une diminution de la durée du mode I et un allongement de la durée du mode II, ces dernières variant en sens opposé; *c.* au-delà d'une puissance $P_f$ (puissance supérieure ou finale de passage) le mode II s'établit en permanence; *d.* pour une puissance $P_c$ (puissance critique), on a $t_1 = t_2 = t_c$ (temps critique).

4° Une diminution de la durée du mode I et une augmentation de la durée du mode II, en augmentant la température de la solution à partir

de $P_p$ gardé constant, et les courbes de $t_1$ et $t_2$ en fonction de la température ont la forme de celles de la figure 2. Une augmentation de température peut ainsi, pour la relaxation, produire le même effet qu'une diminution de puissance.

5° Pour un liquide donné, la courbe de $P_p$, $P_c$ ou $P_f$ en fonction de la température, transposée en fonction de la tension de vapeur du liquide s'est révélée être une droite.

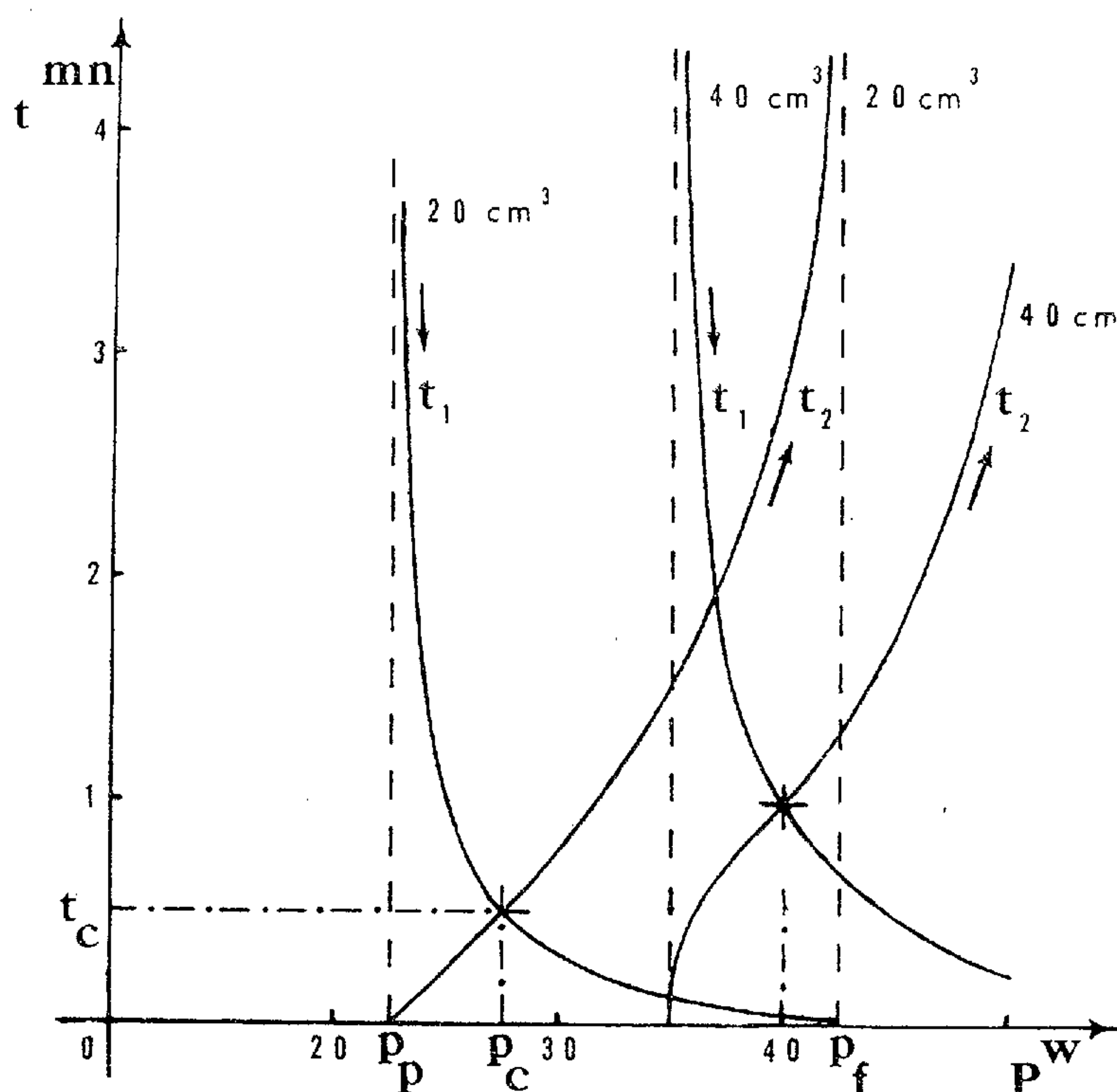



Fig. 2. — Variation de la durée des modes I et II en fonction de la puissance ultrasonore exprimée en watts.

*Conclusion.* — La période de relaxation, dépendant de la puissance ultrasonore, est liée à la température de la solution selon une fonction inverse. Des différences dans la vibration et les caractéristiques des bulles de cavitation formées dans la solution, s'accompagnent de variations notables et périodiques de l'intensité ultrasonore, bien que la puissance ultrasonore émise par le transducteur soit constante. Ce phénomène de relaxation qui produit dans le liquide des variations de l'intensité ultrasonore et du régime de la cavitation doit donc modifier les rendements des effets divers créés par la cavitation : oxydoréduction, luminescence, érosion, etc. ce que nous démontrerons ultérieurement.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(*Laboratoire de Physiologie Acoustique, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Effet des mouvements thermiques d'une paroi de Bloch sur la résonance nucléaire dans la paroi.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On expose une théorie élémentaire de la résonance nucléaire dans une paroi de Bloch qui ne fait appel qu'à des grandeurs macroscopiques directement accessibles à l'expérience.

1. Dans un ferromagnétique, une paroi de Bloch constitue un système matériel susceptible d'une infinité de modes de déformation ([1]), ([2]), ([3]). Le mouvement le plus général de la paroi peut être défini comme une superposition de ces modes. Il en est ainsi, en particulier, des fluctuations thermiques de position de la paroi. Considérons alors des particules ferromagnétiques de dimension R et désignons par $R_c$ la dimension critique pour laquelle la formation d'une paroi de Bloch devient énergétiquement défavorable et en dessous de laquelle les particules ne sont plus constituées que d'un seul domaine. $R_c$ est en général de l'ordre de $10^{-5}$ cm. Lorsque R devient de l'ordre de $R_c$, les seuls mouvements thermiques possibles de la paroi sont évidemment ceux qui n'impliquent que le mode fondamental parce qu'il faut trop d'énergie pour que les modes excités aient une amplitude appréciable. Ainsi, en première approximation, pour $R < R_0$ où $R_0 \gg R_c$, les mouvements thermiques de la paroi sont essentiellement des mouvements de translation. Pour $R > R_0$, les modes excités interviennent de façon sensible dans le mouvement.

2. Considérons, dans une particule ferromagnétique de dimension $R<R_0$, une paroi à 180° pour fixer les idées. L'aimantation est contenue dans un plan parallèle à $xOy$; Oz est perpendiculaire à la paroi. Les déplacements $\delta z$ de la paroi sont dirigés suivant Oz. A l'équilibre thermique, $\langle \delta z \rangle = 0$. Soit $f$ une « force » extérieure agissant sur la paroi telle que si la paroi se déplace sous l'action de $f$ de $\delta z(f)$, l'énergie mise en jeu soit $E = -\delta z(f) f$. Introduisons la susceptibilité $\alpha(\omega)=\alpha'(\omega)+i\alpha''(\omega)$ de la paroi, définie par

$$f = f_0 e^{-i\omega t}, \qquad \delta z(f) = \alpha(\omega) f_0 e^{-i\omega t}.$$

On a alors pour la densité spectrale $\langle \delta z_\omega^2 \rangle$ de $\delta z$ à l'équilibre thermique, en appliquant la relation de Callen et Welton ([4]) :

$$\langle \delta z_\omega^2 \rangle \equiv \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta z(t)\, \delta z(0) \rangle e^{i\omega t}\, dt = \frac{kT}{\pi\omega}\alpha''(\omega), \qquad \hbar\omega \ll kT.$$

Le carré moyen des fluctuations thermiques de $\delta z$ est donc

$$\langle \delta z^2 \rangle = \frac{kT}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha''(\omega)}{\omega}\, d\omega = kT\,\alpha'(0).$$

Si les fluctuations thermiques d'aimantation dans la particule ferromagnétique sont dues principalement aux fluctuations de position des parois et non pas à des rotations d'aimantation dans les domaines, $\alpha(\omega)$ est proportionnel à la susceptibilité magnétique de la particule. Dans le cas particulier où le mouvement de la paroi est régi par une équation

$$m\frac{d^2}{dt^2}\delta z+\gamma\frac{d}{dt}\delta z+m\omega_0^2\,\delta z=\frac{f}{R^2},$$

$m$ et $\gamma$ étant la masse et le coefficient d'amortissement par centimètre carré de paroi :

$$\langle\delta z_\omega^2\rangle=\frac{kT}{\pi R^2}\,\frac{\gamma}{m^2(\omega_0^2-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2},\qquad \langle\delta z^2\rangle=\frac{kT}{R^2}\,\frac{1}{m\omega_0^2},\qquad R<R_0,$$

$R^2$ désignant la surface de la paroi.

3. Soit $A\vec{I}.\vec{S}$ le couplage hyperfin entre un spin nucléaire I situé en $z$ dans la paroi et le spin électronique S ($z$) en $z$. Par suite des mouvements thermiques de la paroi, $\vec{S}(z)$ fluctue autour de sa position moyenne $\vec{S}_m(z)$ correspondant à la position $\delta z=0$ de la paroi. Pour un déplacement $\delta z$, l'angle $\delta\theta(z)$ de $\vec{S}(z)$ avec $\vec{S}_m(z)$ sera $\delta\theta(z)=-(d\theta/dz)_z\,\delta z$, où $\theta(z)$ représente l'angle de $\vec{S}_m(z)$ avec $Ox$. La fréquence de résonance nucléaire $\omega_n(z)$ au point $z$ est donc

$$\omega_n(z)=\frac{A}{\hbar}\langle S(z)\rangle=\frac{AS}{\hbar}\langle\cos\delta\theta(z)\rangle=\frac{AS}{\hbar}\left[1-\frac{1}{2}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2\langle\delta z^2\rangle\right],$$

Cette dispersion des fréquences de résonance à l'intérieur de la paroi engendre un élargissement anisotrope de la raie. La forme de la raie ne peut être déterminée que si l'on connaît la fonction $\theta(z)$. La différence $\delta\omega_n(z)$ [5] entre les fréquences de résonance au point $z$ et à la frontière qui sépare la paroi d'un domaine est

$$(1)\qquad \frac{\delta\omega_n(z)}{\omega_n}=-\frac{1}{2}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2\frac{kT}{R^2m\omega_0^2},\qquad R<R_0$$

si l'on admet qu'à la frontière de la paroi, $d\theta/dz=0$.

4. Le couplage fluctuant

$$A\vec{I}\left(\vec{S}(t)-\langle\vec{S}\rangle\right)=-AI_\perp S\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z\delta z(t),$$

où $I_\perp$ désigne en chaque point $z$ la composante de $\vec{I}$ perpendiculaire à $\vec{S}_m(z)$ induit entre les niveaux Zeeman $|p\rangle$ du noyau des transitions de relaxation. La probabilité de transition $W_{p,q}$ de $|p\rangle$ vers $|q\rangle$ est donnée par

$$W_{p,q}(z)=\frac{A^2S^2}{\hbar^2}|\langle p|I_\perp|q\rangle|^2\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2\int_{-\infty}^{+\infty}\langle\delta z(t)\,\delta z(0)\rangle e^{i\omega_n t}\,dt.$$

Si l'on admet l'existence d'une température locale de spin, le temps de relaxation longitudinale $T_1(z)$ ([5]) est, pour $R < R_0$, donné par

$$(2)\quad \frac{1}{T_1(z)} = \frac{3}{I(I+1)(2I+1)} \sum_p W_{p,p+1}(z) = \frac{kT\omega_n^2}{R^2}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \frac{\gamma}{m^2(\omega_0^2-\omega_n^2)^2+\omega_n^2\gamma^2}.$$

Il est minimal au centre de la paroi. On voit sur (1) et (2) que *pour* $R < R_0$, $\delta\,\omega_n(z)$ *et* $T_1(z)$ *dépendent explicitement de la surface* $R^2$ *de la paroi.* Les coefficients $m$, $\gamma$, $\omega_0$ dépendent eux aussi de la dimension et de la forme de la particule ferromagnétique. Contrairement à nos résultats, les expressions de $T_1$ données par Winter ([2]) et par De Gennes et Hartmann-Boutron ([3]) sont indépendantes de la surface de la paroi. La variation de $T_1(z)$ en fonction de $z$, l'excitation indirecte et fonction de $z$ des noyaux par le champ excitateur $H_1$ de fréquence $\omega_n$ (excitation fonction aussi de l'angle de $H_1$ avec la paroi), l'orientation fonction de $z$ de l'aimantation nucléaire d'équilibre dans la paroi $\left[\text{dirigée suivant } \vec{S}_m(z)\right]$, le fait que $H_1$ déplace la paroi rendent l'interprétation des expériences très délicate.

On a entre $T_1(z)$ et $\delta\,\omega_n(z)$ la relation

$$T_1(z)\frac{\delta\,\omega_n(z)}{\omega_n} = -\frac{m^2(\omega_0^2-\omega_n^2)^2+\omega_n^2\gamma^2}{2\,m\gamma\omega_0^2\omega_n^2}.$$

où le second membre ne contient explicitement ni R, ni $z$, ni T. Si l'on insère à droite les valeurs expérimentales de $T_1$, on peut déterminer $\delta\omega_n/\omega_n$ en accord approximatif avec l'expérience.

5. *Pour* $R > R_0$, *les formules* (1) *et* (2) *demeurent approximativement valables à condition d'y remplacer* R *par* $R_0$. De plus, la validité de (2) requiert que si $\omega_0 < \omega_n$, l'amortissement ne soit pas négligeable. $R_0$ est de l'ordre de $10^{-4}$ cm. Lorsque $\omega_0 < \omega_n$, l'approximation est meilleure pour $\delta\omega_n$ que pour $T_1$.

(1) E. SIMANEK et Z. SROUBEK, cité par DE GENNES et HARTMANN-BOUTRON.

(2) J. M. WINTER, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 452.

(3) P. DE GENNES et F. HARTMANN-BOUTRON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1662.

(4) H. B. CALLEN et T. WELTON, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 34.

(5) En fait, (1) et (2) constituent des sous-estimations respectivement de $\delta\omega_n$ et de $T_1^{-1}$.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Majoration de l'erreur dans l'intégration numérique des trajectoires paraxiales en Optique électronique des systèmes de révolution par la méthode de Runge-Kutta.* Note (*) de M[lle] **Renée Lapeyre**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Nous proposons dans cette Note des formules permettant de majorer l'erreur lorsqu'on intègre l'équation différentielle des trajectoires paraxiales par la méthode de Runge-Kutta.

Soit

$$y'' + f(x)\,y = 0, \tag{1}$$

l'équation différentielle des trajectoires paraxiales en Optique électronique des systèmes de révolution.

Dans des articles précédents ([1]), ([2]) auxquels nous nous référons pour les notations, nous avons établi des formules permettant de calculer une estimation $(e_{n+1}, e^*_{n+1})$ des erreurs $(e(x_{n+1})), e^*(x_{n+1}))$ commises au point $x_{n+1}$ en fonction des valeurs approchées $(\varepsilon_{n+1}, \varepsilon^*_{n+1})$ des erreurs sur un pas, lorsqu'on intègre numériquement l'équation (1) par une méthode du type de Runge-Kutta. Nous nous proposons dans cette Note d'établir des majorantes de $e_{n+1}$ et $e^*_{n+1}$ en considérant des équations associées dont on cherchera la solution.

Soit

$$\begin{cases} e_{n+1} = \varepsilon_{n+1} + e_n\left(1 - \dfrac{h^2}{2} f_n\right) + e^*_n h\left(1 - \dfrac{h^2}{6} f_n\right), \\ e^*_{n+1} = \varepsilon^*_{n+1} - e_n h f_n + e^*_n\left(1 - \dfrac{h^2}{2} f_n\right), \end{cases} \tag{2}$$

l'erreur calculée à l'ordre $q = 2$ ([2]).

Supposons, que dans l'intervalle d'intégration considéré, on ait

$$\left|1 - \frac{h^2}{2} f\right| \leq M, \qquad \left|h\left(1 - \frac{h^2}{6}\right)\right| \leq N,$$

$$|-hf| \leq P, \qquad \left|1 - \frac{h^2}{2} f\right| \leq Q.$$

Associons aux expressions (2) les équations aux différences suivantes :

$$\begin{cases} E_{n+1} = E + ME_n + NE^*_n, \\ E^*_{n+1} = E^* + PE_n + QE^*_n, \end{cases} \tag{3}$$

dans lesquelles E et $E^*$ sont des constantes telles que

$$|\varepsilon_n| \leq E, \qquad |\varepsilon^*_n| \leq E^*.$$

Si au premier pas :

$$|e_1| \leq E, \qquad |e^*_1| \leq E^*,$$

on aura quel que soit $n \geqq 2$ :

$$|e_n| \leqq E_n, \qquad |e_n^*| \leqq E_n^*$$

et, par suite, à chaque pas les estimations de l'erreur $(e_n, e_n^*)$ seront majorées par $(E_n, E_n^*)$.

Cherchons une solution de (1) satisfaisant à cette propriété. Pour cela écrivons que quel que soit $n$ :

$$E_n = \lambda, \qquad E_n^* = \lambda^*.$$

On trouve

$$\lambda = \frac{E(1-Q) + E^*N}{(1-Q)(1-M) - PN}, \qquad \lambda^* = \frac{E^*(1-M) + EP}{(1-Q)(1-M) - PN}.$$

Imposons la condition supplémentaire :

$$E_n = A\beta^n, \qquad E_n^* = A^*\beta^n.$$

On obtient le système suivant :

$$(4) \qquad \begin{cases} A\beta^{n+1} = MA\beta^n + NA^*\beta^n, \\ A\beta^{n+1} = PA\beta^n + QA^*\beta^n \end{cases}$$

qui n'admet de solution pour A et A* différents de zéro que si

$$\beta^{2n}[(\beta - M)(\beta - Q) + NP] = 0.$$

Cette équation a une racine nulle d'ordre $2n$ et deux racines réelles $\beta_0$ et $\beta_1$, solutions de l'équation caractéristique (5) :

$$(\beta - M)(\beta - Q) + NP = 0.$$

On en déduit

$$(5) \qquad \begin{cases} E_{n+1} = A_0\beta_0^n + A_1\beta_1^n + \ldots, \\ E_{n+1}^* = A_0^*\beta_0^n + A_1^*\beta_1^n + \ldots. \end{cases}$$

Déterminons les constantes $A_0$, $A_0^*$, $A_1$, $A_1^*$. Quand $\beta$ est racine de (5) les deux équations (3) sont équivalentes, il en résulte les relations suivantes :

$$A_0^* = \mu_0 A_0, \qquad A_1^* = \mu_1 A_1.$$

avec

$$\mu_0 = \frac{\beta_0 - M}{N}, \qquad \mu_1 = \frac{\beta_1 - M}{N}.$$

Deux constantes restent arbitraires. On les choisira de telle sorte qu'on ait

$$|e_1| \leqq E \qquad \text{et} \qquad |e_1^*| \leqq E^*.$$

Reprenons l'exemple numérique déjà traité ([2]) et pour lequel on avait

$$f(x) = \frac{3}{(1+x^2)^2}; \qquad x_0 = 0; \qquad y_0 = 1; \qquad y_0' = 0; \qquad h = 0,01.$$

On trouve facilement

$$M \leqq 1, \qquad N < 0,001, \qquad P < 0,3, \qquad Q < 1.$$

Choisissons $A_0$ et $A_1$ de manière à avoir au premier pas :

$$E = A_0 + A_1 + \lambda, \qquad E^* = A_0^* + A_1^* + \lambda^*.$$

On obtient

$$A_0 = \frac{[(E^* - \lambda^*) - \mu_1(E - \lambda)]N}{\beta_0 - \beta_1}, \qquad A_1 = \frac{[(E - \lambda)\mu_0 - (E^* - \lambda^*)]N}{\beta_0 - \beta_1},$$

avec

$$E < 0,73.10^{-8}, \qquad E^* < 0,22.10^{-5}.$$

Les résultats numériques qu'on en déduit figurent dans le tableau ci-après :

| $x$. | $10^7$E. | $10^7$E*. | $x$. | $10^7$E. | $10^7$E*. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 012 | 243 | 0,6 | 442 | 1594 |
| 0,2 | 048 | 471 | 0,7 | 619 | 1969 |
| 0,3 | 106 | 712 | 0,8 | 835 | 2402 |
| 0,4 | 190 | 974 | 0,9 | 1098 | 2906 |
| 0,5 | 301 | 1265 | 1,0 | 1414 | 3495 |

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 679.

(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3431.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de l'attaque du verre par bombardement ionique.* Note (*) de MM. **Maurice Navez**, **Claude Sella** et Mlle **Dominique Chaperot**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

L'aspect des figures d'attaque ionique sur le verre (stries, systèmes de rides périodiques, structures cellulaires) dépend essentiellement des conditions géométriques du bombardement (angle d'incidence du faisceau ionique, rotation de l'échantillon, etc.).

Les travaux relatifs aux effets du bombardement ionique sur le verre sont très peu nombreux ([1]). Il était intéressant de les reprendre à la lumière des recherches récentes sur le bombardement ionique et d'étudier en particulier l'influence de l'angle d'attaque sur des surfaces de verre bien définies.

Le canon à ions que nous avons utilisé (*fig.* 1) dérive d'un modèle dû à Azam ([2]). Du type à anode creuse avec grille de sortie, il est alimenté par de l'air et fonctionne sous un vide de $10^{-4}$ mm Hg. Il donne sous une tension de 4 kV un faisceau ionique bien défini en direction avec une divergence inférieure à 10°. Ce faisceau est constitué d'un mélange complexe d'ions positifs et de molécules neutres et excitées. L'intensité sur l'échantillon placé à 3 cm de la sortie du canon peut varier entre 0,5 et 2 $\mu$A/mm$^2$. Cette forte densité ionique associée à un balayage gazeux important élimine toute contamination de la cible. Le verre utilisé pour cette étude a une composition classique : $SiO_2$, 72 %; $Al_2O_3$, 0,5 %; $Na_2O$, 13 %; CaO, 11 %; MgO, 3 %. L'échantillon a la forme d'un carré de 2 cm de côté et de 5 mm d'épaisseur.

Il est placé sur un support de cuivre orientable de 0 à 90° par rapport au faisceau ionique. En outre, grâce à un moteur électrique, il peut tourner autour d'un axe parallèle au faisceau ionique à une vitesse de 1 à 2 t/s, ce qui permet d'uniformiser l'attaque des ions et d'éviter les échauffements locaux. Ce support est relié à la terre et la cible, même isolante, ne se charge pratiquement pas. La température de la masse de l'échantillon après un bombardement de longue durée ne dépasse guère une centaine de degrés centigrades. Les surfaces de verre initiales étaient de trois types : d'une part, des surfaces très accidentées doucies au sable, d'autre part des surfaces planes polies à l'oxyde de fer mais présentant encore de nombreuses piqûres, et enfin des surfaces parfaitement polies. Après bombardement, ces surfaces sont examinées en microscopie électronique par la méthode de double empreinte.

Pour des durées d'attaque de quelques minutes, le bombardement ionique produit un simple nettoyage sans qu'on puisse observer de modi-

PLANCHE I.

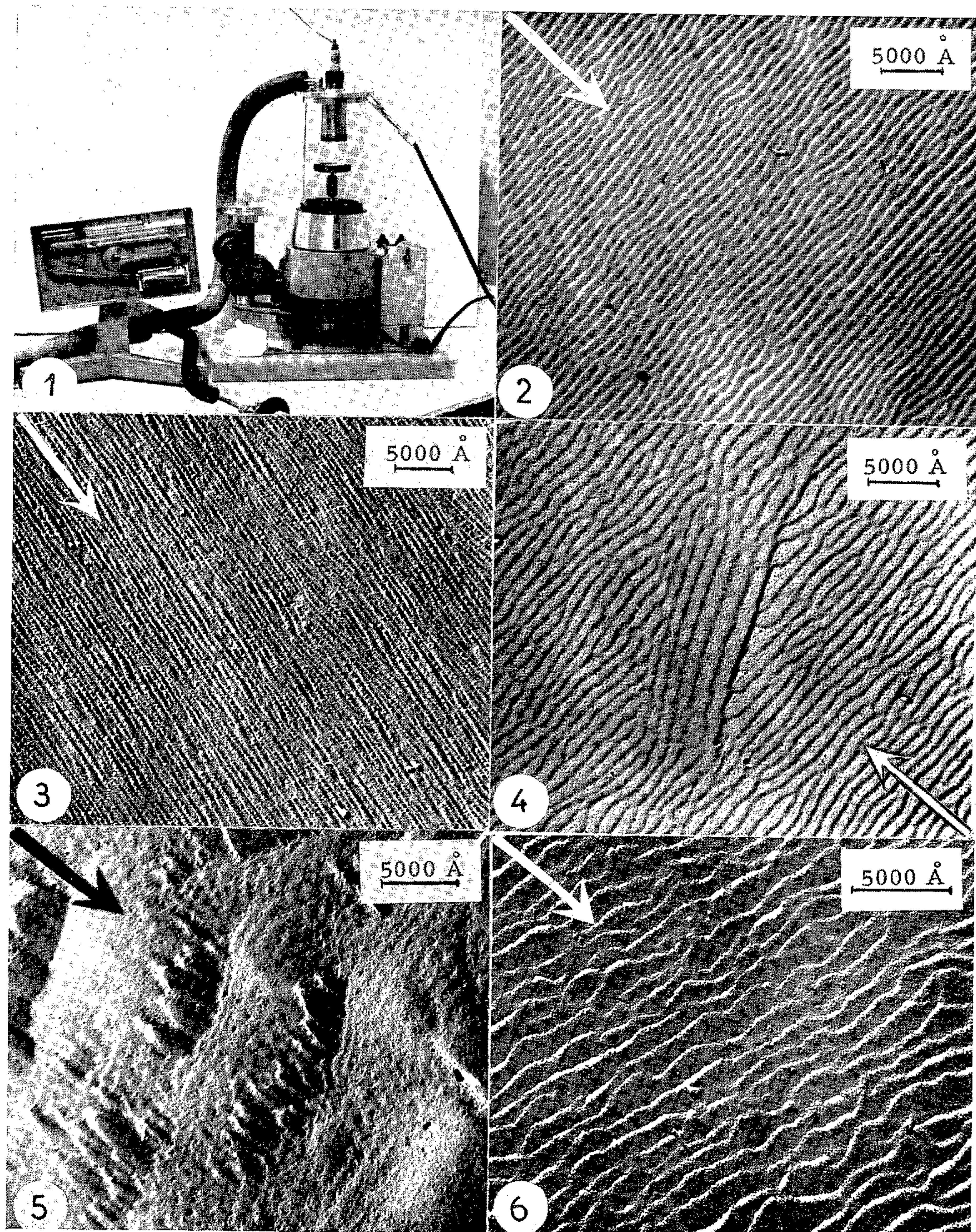



Fig. 1. — Canon à ions.
Fig. 2 à 6. — Surfaces de verre bombardées sous 10° (*fig.* 3), sous 30° (*fig.* 6), sous 45° (*fig.* 4 et 5) et sous 60° (*fig.* 2).
(Les flèches indiquent la direction du faisceau ionique.)

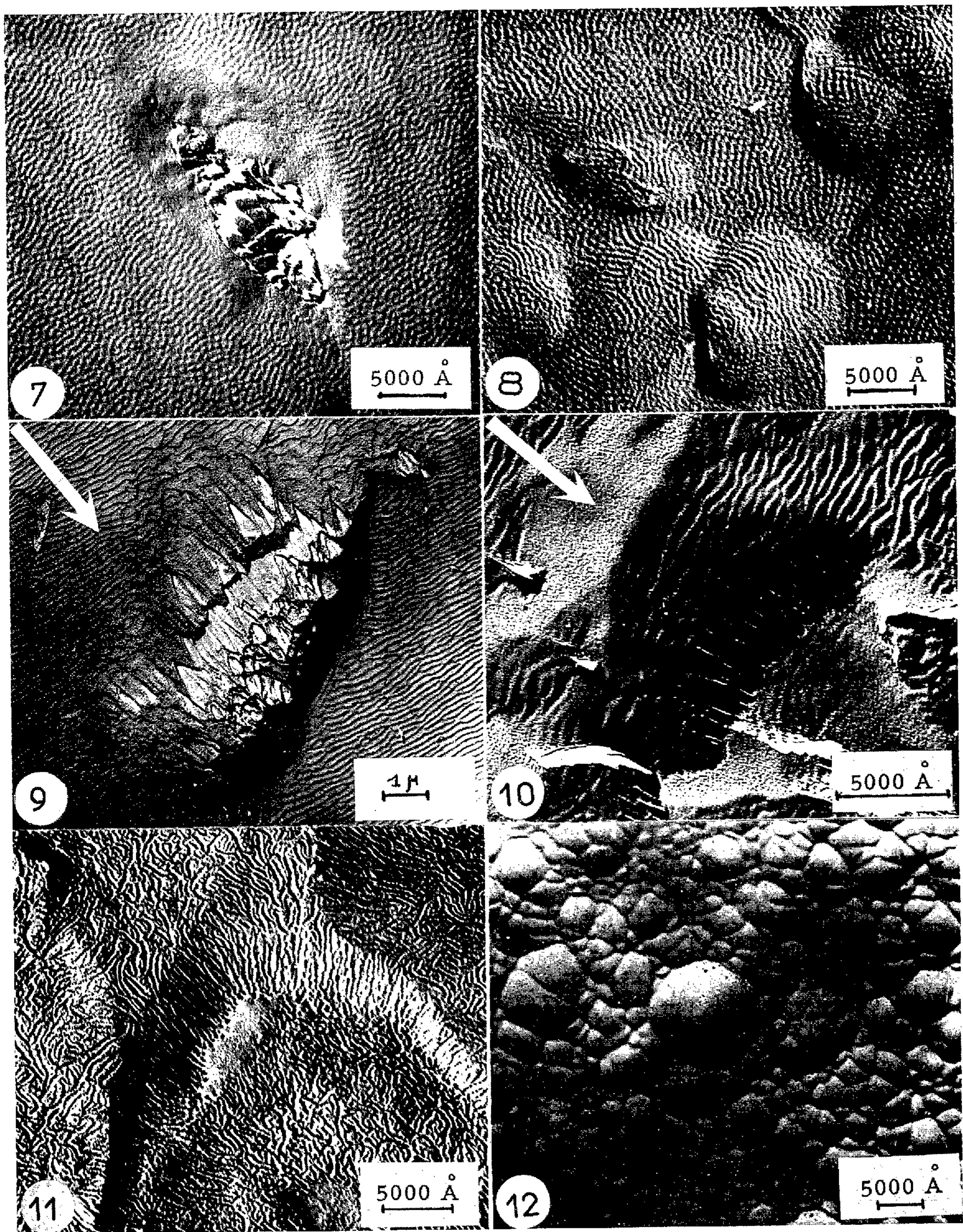



Fig. 7 et 8. — Surfaces de verre bombardées verticalement (sous 90°).
Fig. 9 et 10. — Surfaces de verre (9) et de silice (10) bombardées sous 45°.
Fig. 11. — Surface doucie de verre bombardée sous 80°.
Fig. 12. — Surface de verre bombardée sous 30°, l'échantillon tournant dans son plan.

fications notables de la morphologie superficielle. Si l'on prolonge le bombardement pendant une ou plusieurs heures, il s'établit progressivement une morphologie superficielle entièrement nouvelle dont les aspects ne dépendent que de l'angle d'attaque du faisceau ionique et se conservent indéfiniment quand on continue le bombardement. Ainsi, une surface de verre parfaitement polie soumise pendant 6 h à un bombardement rasant, sous un angle de 10°, se couvre d'un système de sillons parallèles au faisceau ionique (*fig.* 3). Ces sillons très fins ont une texture granulaire et leur écartement moyen est de l'ordre de 300 Å. Cette attaque directive s'explique par le caractère vectoriel du mécanisme d'attaque ionique. Si l'on augmente l'angle d'attaque, pour des incidences comprises entre 30 et 70°, la surface se couvre de systèmes réguliers de rides parallèles et équidistantes orientées perpendiculairement à la direction du faisceau ionique. Leur écartement varie en fonction inverse de l'angle d'incidence : 800 Å pour une attaque sous 60° (*fig.* 2), 1000 Å sous 45° (*fig.* 4) et 1200 Å sous 30° (*fig.* 6). Cette dernière photographie montre, en outre, que les rides tendent à devenir moins régulières et à se déformer dans le sens du faisceau et d'autant plus que ce dernier devient plus rasant. Ces systèmes périodiques présentent une grande analogie d'aspect avec les phénomènes ondulatoires d'origines hydro ou aérodynamiques et en particulier, avec les rides de sable qui se forment au bord de la mer ou avec les rides de sable créées par le vent. On retrouve dans le cas du verre toutes les anomalies observées dans ces systèmes périodiques comme par exemple les changements d'orientation des rides au voisinage d'un obstacle. Ce phénomène est très net sur la figure 4 où l'on peut voir la formation d'une série de rides qui s'alignent parallèlement à un défaut existant à la surface du verre et qui font avec les rides principales un angle d'environ 45°. Malheureusement, l'origine des phénomènes ondulatoires observés dans la nature reste obscure et les recherches et théories faites sur ces problèmes sont confuses et contradictoires. Dans le cas des rides sur le verre, il faut remarquer que l'équidistance moyenne des sillons (1000 Å) est de l'ordre de grandeur de la profondeur perturbée par chaque ion incident. Si l'on admet avec Keywell [3] que l'impact d'un ion crée dans le solide une série de collisions en chaîne se propageant avec transfert d'impulsion à une distance de l'ordre de 1000 Å et que l'éjection se fait grâce aux déplacements et aux collisions secondaires susceptibles d'atteindre les atomes voisins de la surface et de les projeter hors de la cible et ceci dans une région qui dans le cas d'un bombardement oblique peut être assez éloignée du point d'impact de l'ion incident, dans ces conditions, on peut concevoir qu'un tel bombardement provoque à partir d'une rayure ou d'une aspérité de la surface la formation d'un sillon puis d'un système de sillons parallèles équidistants qui se propage et s'entretient par ce mécanisme de transfert d'impulsion et d'éjection préférentielle.

Dans le cas où le bombardement se fait verticalement, sous des incidences voisines de 90°, on observe (*fig.* 7 et 8) une structure très régulière formée par juxtapositions d'éléments ayant un diamètre moyen de 400 Å. Cette morphologie résulte de l'intersection de plusieurs systèmes de rides qui s'amorcent en des régions voisines. Ce mécanisme de sources multiples des systèmes de rides et d'interférences entre ces systèmes est particulièrement visible sur la figure 8 relative à une surface de verre imparfaitement polie et sur laquelle de faibles dépressions accentuent le phénomène. Le bombardement de surfaces présentant initialement un fort relief comme les surfaces doucies ou imparfaitement polies, conduit à des morphologies complexes et l'on retrouve sur une même photographie tous les aspects décrits précédemment (*fig.* 9 et 10) en particulier les systèmes de rides perpendiculaires au faisceau sur les parties attaquées sous des angles compris entre 30 et 70°, et les systèmes de sillons parallèles au faisceau dans les régions qui se présentaient sous incidence rasante. On observe dans ces zones des sillons assez importants dont la pointe s'oppose au faisceau ionique (*fig.* 9).

Quand la surface initiale possède un relief trop tourmenté, sillons et rides s'enchevêtrent d'une manière complexe comme le montre la figure 11. Si pour éviter ces effets directifs on fait tourner l'échantillon dans son plan au cours de l'attaque, l'aspect reste identique pour un bombardement vertical (*fig.* 7 et 8), mais dans le cas d'un bombardement oblique, on observe une structure cellulaire analogue à celle de la figure 12 relative à une attaque sous 30°. Cette morphologie ressemble beaucoup à celle qu'on obtient par attaque du verre au moyen de solutions d'acide fluorhydrique.

Des expériences analogues ont été faites sur la *silice vitreuse pure* et les phénomènes observés sont *identiques* comme le montre la figure 10 relative à une surface doucie bombardée sous un angle de 45°. Le fait que la silice pure dont le point de fusion dépasse 1600° se comporte de la même façon que le verre, permet d'exclure les explications des figures d'attaque par une fusion superficielle, ou encore dans le cas du verre par un départ sélectif d'ions alcalins, départ très probable mais non déterminant.

(1) SPIVAK, KROKHINA et LAZAREVA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 104, 1955, p. 579.

(2) M. AZAM, *Rev. Metallurg.*, 57, 1960, p. 41.

(3) F. KEYWELL, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1611.

(*Laboratoire de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, Paris* et *Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Rendement photoélectrique des couches minces d'aluminium.* Note (*) de M. **Roger Garron**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude des variations du rendement photoélectrique externe avec l'épaisseur des couches de métal cathodique fut ébauchée par Lukirsky et Prilezaev [1] sur divers métaux. Ces auteurs montrèrent, à partir de la variation de la répartition des vitesses d'émission, que les photoélectrons peuvent être libérés à des profondeurs supérieures à 10 mμ. Plus récemment, Mayer, Nosseck et Thomas [2] concluent à l'existence d'un effet de volume en étudiant le rendement photoélectrique du potassium en fonction du flux réellement absorbé; les courbes traduisant la variation de ce rendement en fonction de l'épaisseur atteignent un palier pour des épaisseurs de l'ordre de quelques millimicrons, les couches étant encore pratiquement transparentes.

Nous nous sommes proposé d'étendre ces dernières expériences au cas de l'aluminium.

Le métal est déposé par évaporation thermique sous un vide de l'ordre de $10^{-5}$ torr sur une lame de quartz verticale. Le dispositif comporte un fil d'aluminium enroulé à spires jointives sur un fil de tungstène chauffé électriquement. L'homogénéité de la projection est obtenue en disposant le tungstène suivant deux couronnes circulaires d'axe commun vertical, dont les centres sont situés à une distance du centre de la lame de quartz égale à leur rayon. Nous avons pu vérifier optiquement que les épaisseurs des couches projetées étaient homogènes à 1 % près pour l'ensemble de la photocathode.

La cloche à vide métallique est munie de trois fenêtres de quartz convenablement disposées pour le passage des faisceaux incident, réfléchi et transmis. La photocathode fait un angle de 45° avec le faisceau incident.

Un dispositif, extérieur à l'enceinte sous vide, permet de mesurer successivement les flux incident, réfléchi et transmis au moyen d'une cellule photoélectrique étalonnée.

L'anode, constituée par un cylindre d'aluminium, porte les conduits destinés au passage des flux lumineux; elle entoure donc presque complètement la cathode. Elle est maintenue, ainsi que l'ensemble de l'appareillage, au potentiel zéro, ce qui permet d'obtenir une bonne stabilité des faibles courants mesurés (de l'ordre de $10^{-14}$ A pour les plus petites épaisseurs étudiées).

Signalons enfin que les épaisseurs sont déterminées par pesées et que les mesures sont effectuées à la température ordinaire.

Nous avons pu ainsi observer des variations importantes du rendement photoélectrique en fonction de l'épaisseur. Ces variations, qui confirment l'existence d'un effet de volume, sont représentées en unités énergétiques

arbitraires, pour quelques longueurs d'onde étudiées, sur les figures 1 et 2. On peut remarquer sur ces courbes que la valeur du rendement relative au métal massif est pratiquement atteinte pour des épaisseurs de l'ordre

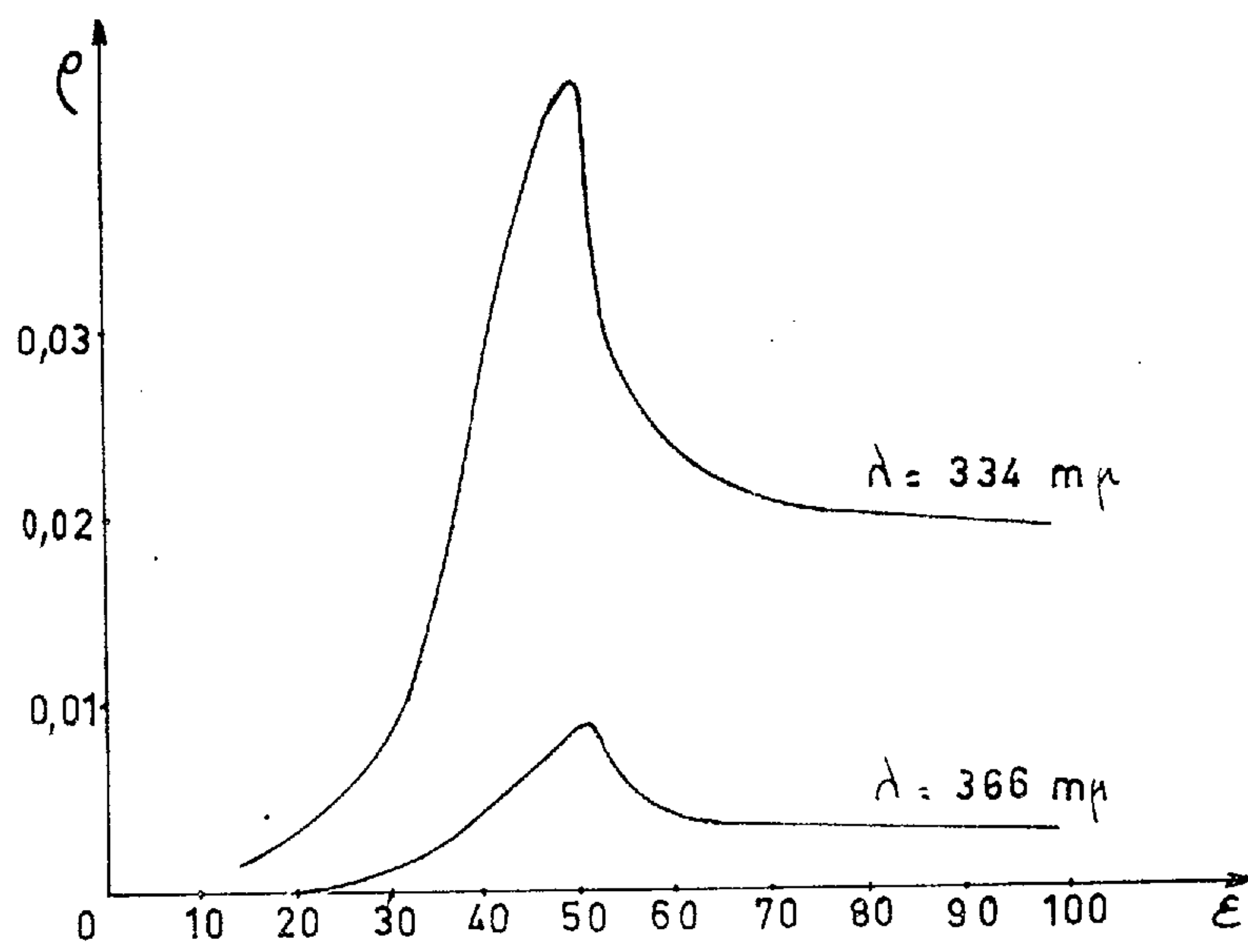



Fig. 1. — Variation du rendement photoélectrique ρ (unités arbitraires) avec l'épaisseur ε des couches exprimée en millimicrons.

de 60 mμ. Les mesures photométriques effectuées permettent d'autre part de déterminer les variations du facteur d'absorption en fonction de

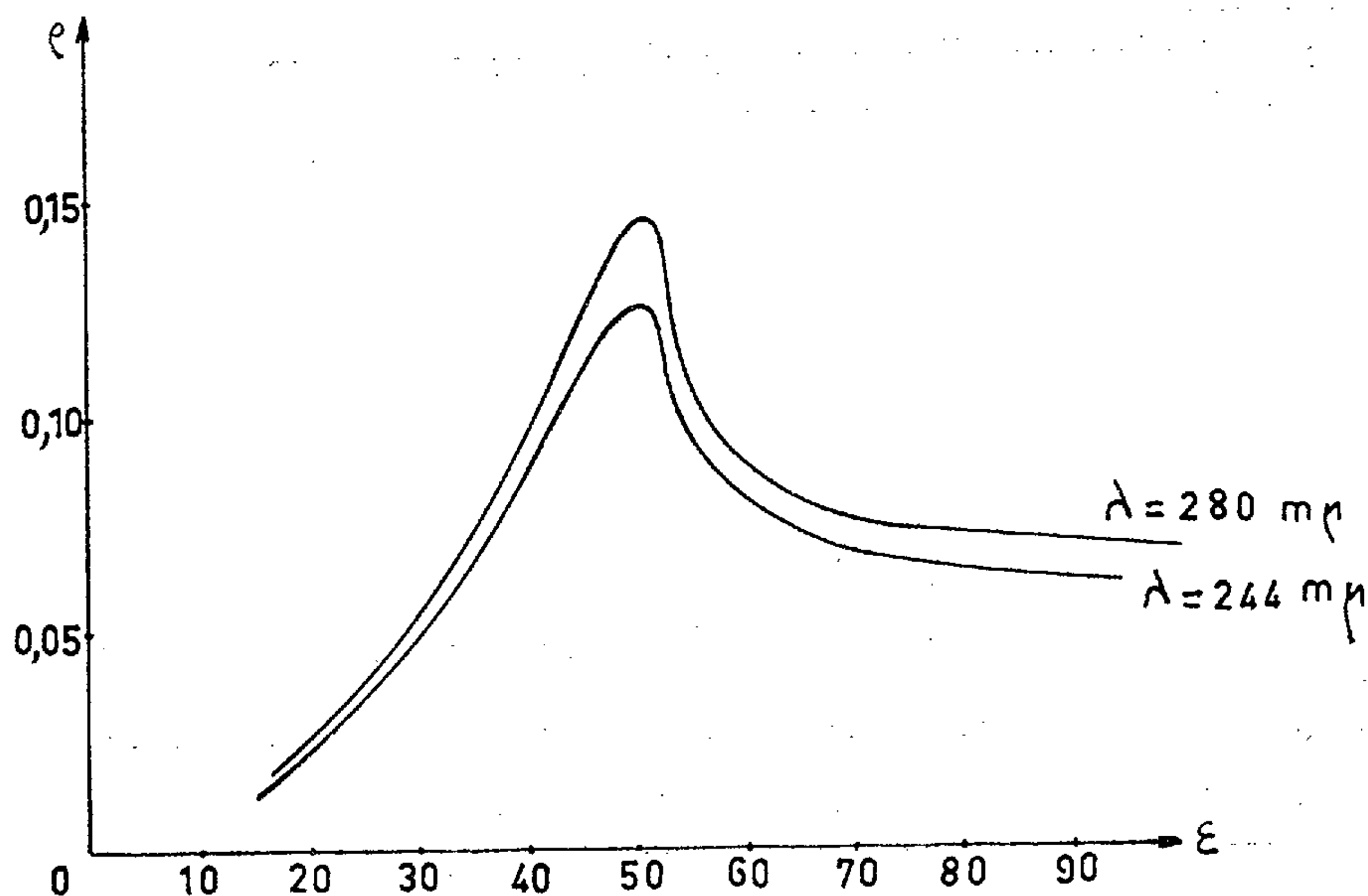



Fig. 2. — Variation du rendement photoélectrique ρ (unités arbitraires) avec l'épaisseur des couches exprimée en millimicrons.

l'épaisseur ; comme on le voit sur la figure 3 ce facteur atteint pratiquement sa valeur limite pour les mêmes épaisseurs de l'ordre de 60 mμ. Ce résultat paraît relier le rendement photoélectrique et l'absorption optique.

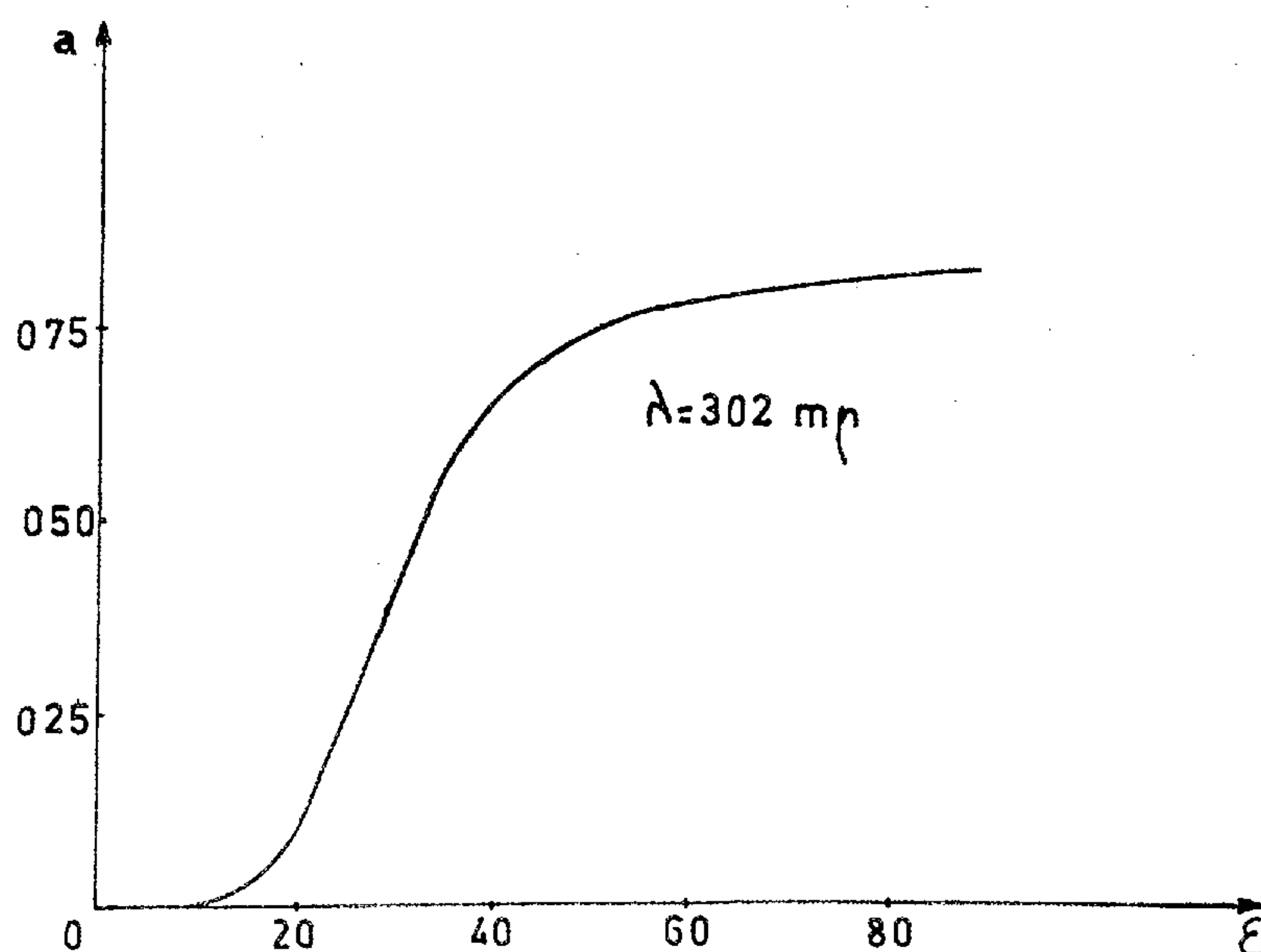



Fig. 3. — Variation du facteur d'absorption *a* avec l'épaisseur des couches exprimée en millimicrons.

Enfin, les courbes des figures 1 et 2 présentent un maximum très net pour des épaisseurs de l'ordre de 52 mμ pour toutes les radiations étudiées. Cette singularité, qui n'apparaît pas comme conséquence des calculs de Meessen (3) fait sans doute intervenir comme les résultats précédents, la grandeur du libre parcours moyen des photoélectrons.

Nous nous proposons de donner prochainement une explication théorique de ces résultats.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) P. Lukirsky et S. Prilezaev, *Z. Phys.*, 49, 1928, p. 236-258.
(2) Mayer, Nosseck et Thomas, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 204-208.
(3) Meessen, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 308-320.

(*Laboratoire de Physique M. P. C., Marseille.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Variation de la biréfringence de la glace en fonction de la température.* Note (*) de Mlle **Marie-Noëlle Hotellier** et M. **André Kahane**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'étude de la biréfringence de la glace faite entre 0 et — 195°C révèle l'existence d'une loi de variation anormale.

De nombreuses propriétés de la glace se modifient entre 0 et — 196°C : le rapport $c/a$ des longueurs des côtés de la maille élémentaire varie entre 1,627 et 1,633 (1), (2); les bandes des spectres Raman et infrarouge se déplacent, ce qui traduit une variation importante des forces de liaison dans le cristal (3), (4); enfin une forme cubique de la glace semble exister entre — 80 et — 190°C (5), (6). Il est intéressant de voir dans quelle mesure les propriétés optiques de la glace varient dans ce domaine de température.

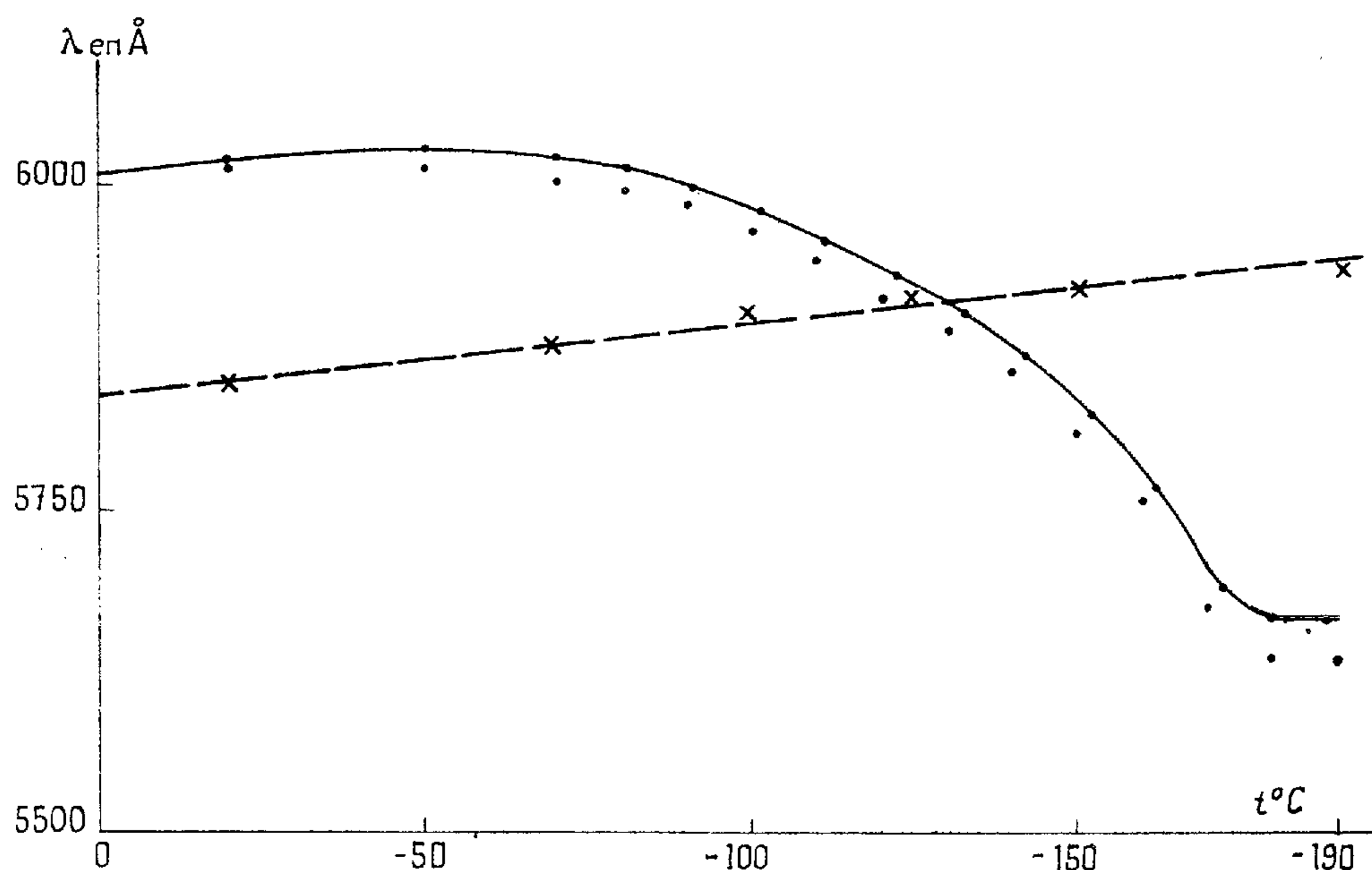



Fig. 1. — Courbe en traits pleins : variations de $\lambda'_t$ en fonction de $t$ (les points indiqués en dessous de la courbe correspondent aux valeurs de $\lambda_t$) pour la glace. Courbe en traits interrompus : id. pour le quartz.

Nous avons étudié la biréfringence de lames monocristallines parallèles à l'axe optique, épaisses de $e_0 = 15$ mm à 0°C. La variation de la biréfringence a été mesurée en plaçant les lames entre polariseur et analyseur croisés et en observant le déplacement des cannelures sombres du spectre de la lumière transmise.

Nous avons calculé la valeur de la biréfringence vers — 10°C pour le jaune moyen : $n_e - n_0 = 0{,}0015 \pm 0{,}00005$. L'incertitude provient essen-

tiellement des erreurs possibles sur l'ordre d'interférence d'une cannelure sombre et assez peu de l'imprécision des pointés (5 Å). Cette valeur est supérieure à celles qu'on obtient par différence des indices principaux pour la raie D donnés dans les tables de constantes : 0,00130 ([7]) et 0,0014 ([8]).

La variation relative de $n_e - n_0 = \Delta n$ en fonction de la température a été mesurée avec précision en repérant, à diverses températures, la position de quelques cannelures sombres. Pour un ordre d'interférence donné $p$,

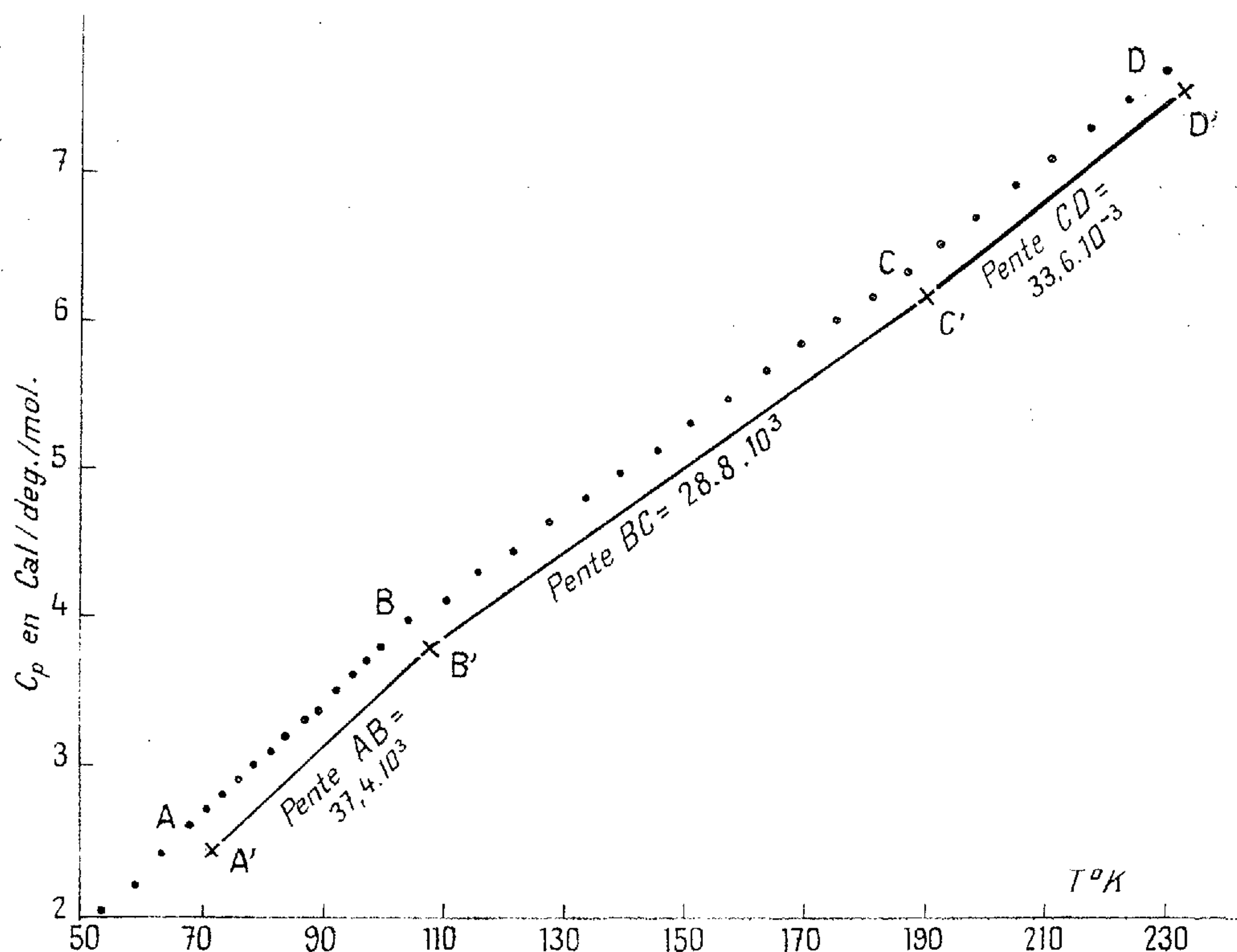



Fig. 2. — Chaleur spécifique de la glace d'après les données de Giauque et Stout. Les valeurs des chaleurs spécifiques données dans le tableau I ([9]) entre 70 et 230°K ont été reportées sur ce graphique. Deux changements de pente semblent perceptibles vers les points B et C (104,69 et 187,20°K). Pour servir de repères, nous avons tracé des droites A'B', B'C', C'D' parallèles à AB, BC, CD, et nous avons calculé les pentes moyennes.

la longueur d'onde $\lambda_t$ d'une radiation éteinte à la température $t$ vérifie bien la relation $p\lambda_t = e_0\,(1 + \alpha_t\,t)\,\Delta n$, ou encore $p\lambda_t\,(1 - \alpha_t\,t) = e_0\,\Delta n$, où $\alpha_t$ est le coefficient de dilatation linéaire moyen de la glace entre 0 et $t$°C. Nous avons reporté les valeurs expérimentales de $\lambda_t$ et celles de $\lambda'_t = \lambda_t\,(1 - \alpha_t\,t)$ en fonction de $t$ (*fig.* 1). La loi de variation de $\Delta n$ est naturellement celle de $\lambda'_t$ puisque $\Delta n = (\Delta n/\lambda_0)\,\lambda'_t$, $\lambda_0$ désignant la longueur d'onde à 0°C. On peut remarquer que $\Delta n$ diminue de 6 % entre 0 et — 190°C, avec une décroissance particulièrement rapide entre — 100

et — 170°C. Cette variation de la biréfringence de la glace peut être comparée à celle du quartz (*fig.* 1) obtenue de la même manière.

La valeur de $\Delta n$, pour une température donnée, dépend du mode de refroidissement et n'atteint une valeur limite qu'au bout d'un certain temps; aussi les pointés ont-ils été faits après des paliers de température de 1 h. Dans ces conditions, le phénomène est réversible.

On peut rapprocher nos résultats de l'étude de la chaleur spécifique de la glace faite par Giauque et Stout (9) : la courbe $C_p = f(T)$ n'est pas parfaitement régulière et semble présenter des changements de pente vers 180 et 100°K (*fig.* 2). De plus, Giauque et Stout ont remarqué qu'entre 85 et 100°K, l'équilibre thermique est long à atteindre, ce qu'ils interprètent par une réorientation des dipôles associés à la molécule d'eau.

Il est raisonnable de penser que la variation de biréfringence entre — 100 et — 180°C est essentiellement due à une réorientation des molécules d'eau dans le cristal, l'orientation des molécules d'eau étant entièrement désordonnée au-dessus de — 100°C, conformément à la théorie de L. Pauling (10).

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc.*, A, 247, 1958, p. 424.
(2) P. G. Owston, *Adv. in Phys.*, 7, 1958, p. 171.
(3) N. Ockman, *Adv. in Phys.*, 7, 1958, p. 199.
(4) A. Kahane, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 500.
(5) M. Blackman et N. D. Lisgarten, *Adv. in Phys.*, 7, 1958, p. 189.
(6) L. G. Dowell et A. P. Rinfret, *Nature*, 188, 1960, p. 1144.
(7) H. Dufet, *Rec. données num. Soc. Fr. Phys.*, Gauthier-Villars, Paris, 1899, p. 589.
(8) *Int. Crit. Tables*, 7, 1930.
(9) W. F. Giauque et J. W. Stout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1144.
(10) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2680.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris.*)

LUMINESCENCE. — *Sur l'influence de traces d'impuretés sur les propriétés thermoluminescentes de l'oxyde de zinc.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Blanchard**, présentée par M. Jean Lecomte.

On insiste sur le rôle (non observé jusqu'ici) de traces de cuivre sur les propriétés thermoluminescentes de l'oxyde de zinc en relation avec les propriétés diélectriques.

A la suite des travaux de Randall et Wilkins ([5]), l'emploi de la méthode des courbes de thermoluminescence s'est maintenant généralisé, et permet d'obtenir commodément les profondeurs moyennes E des différents groupes de pièges à électrons responsables de la phosphorescence.

Les oxydes de zinc semi-conducteurs sont à la base de la fabrication de nombreux phosphores. La thermoluminescence de l'oxyde de zinc a été mise en évidence par Garlick et Wilkins ([3]). Signalons les travaux de Reboul ([6]) et Roux ([8]). Ces travaux montrent la présence de pièges profonds, toutefois la structure précise de tels pièges reste inconnue, et les résultats obtenus jusqu'ici dans ces études sont assez contradictoires.

Nous nous étions attachés jusqu'ici à l'étude des propriétés diélectriques des oxydes de zinc « purs » et activés ([1]). Nous tentons actuellement d'établir un rapprochement entre les résultats de ces travaux et l'étude des propriétés thermoluminescentes et phosphorescentes. Dans le cas de SZn (Cu) des mesures similaires ont été réalisées par Hagène et Le Fèvre ([4]). La présente Note a pour objet d'exposer les premiers résultats de ce travail réalisé au Laboratoire de Luminescence de M. Monod-Herzen.

Les échantillons étudiés ont été décrits par ailleurs ([1]) : oxyde de synthèse Vieille Montagne, oxydes activés au cuivre (les additions variant de traces de cuivre à environ $5.10^{-3}$, exprimées en ions cuivre par rapport aux ions zinc).

L'excitation est réalisée en lumière de Wood et dure environ 20 mn à la température de 90°K. Un thermocouple cuivre-constantan permet de repérer la température, celle-ci peut varier suivant une loi de remontée linéaire (4° par minute) à l'aide d'une résistance chauffante et d'un dispositif galvanomètre-suiveur de spot. La lumière émise est captée par un photomultiplicateur.

L'ensemble des résultats est groupé sur la figure. On peut noter les faits suivants :

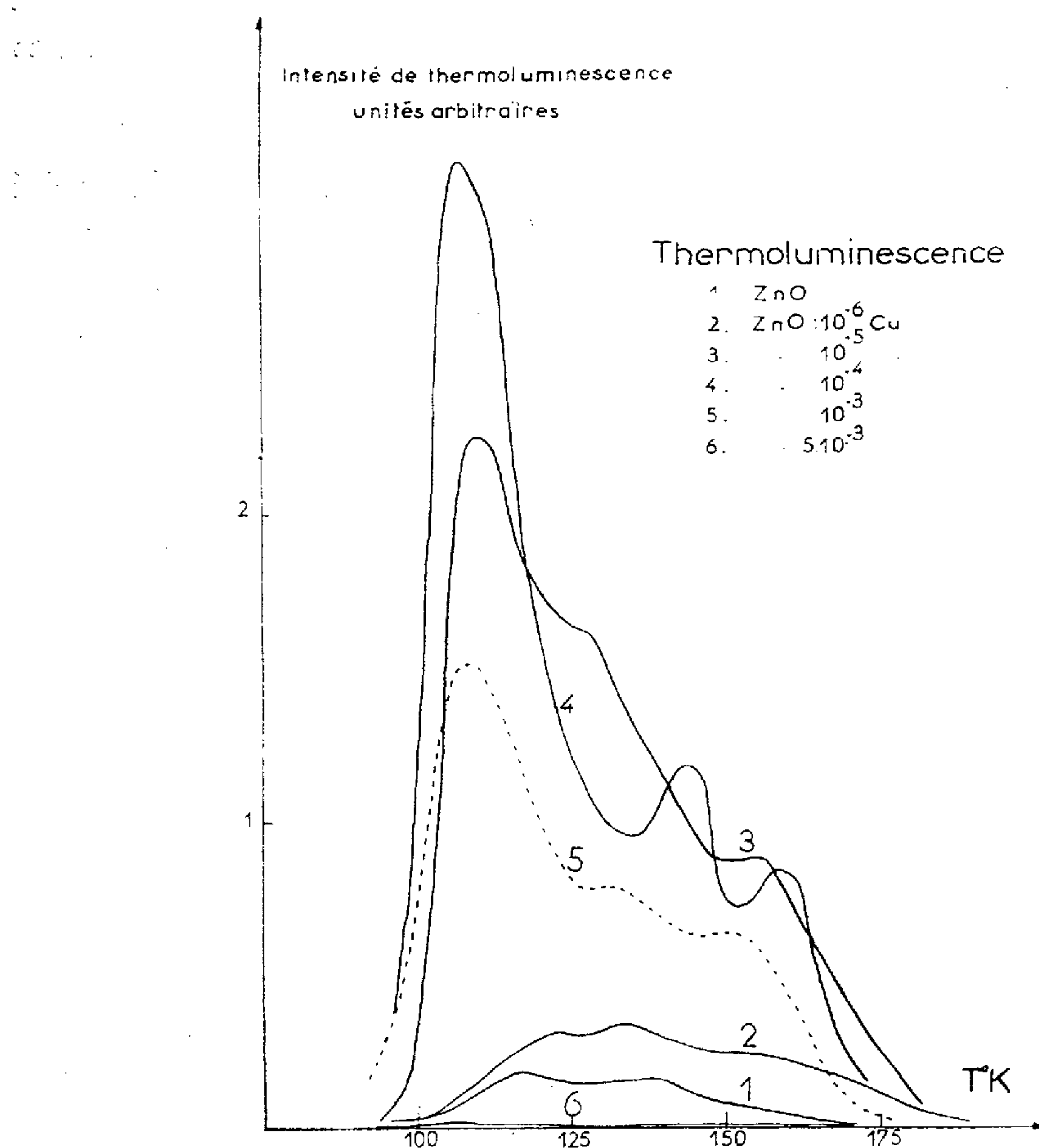
— Il apparaît des phénomènes de thermoluminescence dans la région des températures comprises entre 95 et 190°K.

— L'oxyde « pur » Vieille Montagne donne naissance à deux principaux pics de thermoluminescence, respectivement situés à 117 et 137°K.

— Lorsque la concentration en impureté cuivre s'élève, l'intensité des maximums s'accroît très sensiblement et il *apparaît un optimum pour*

*une concentration en impureté de l'ordre de* $10^{-4}$. Les produits activés présentent plusieurs maximums bien séparés. Quelques expériences préliminaires, réalisées à vitesse plus réduite (environ 2° par minute), montrent qu'on peut résoudre ces maximums en plusieurs groupes de profondeurs très proches. Ces mesures sont délicates et des recherches sont en cours à ce sujet.

— Lorsque la concentration en impureté dépasse $10^{-3}$ ions cuivre, l'intensité du phénomène s'affaiblit. Pour une concentration de l'ordre de $5.10^{-3}$ il n'apparaît pratiquement plus aucune émission thermoluminescente dans le domaine des températures explorées.




La formule numérique approximative [*voir* (2)] E = T°K/400 donne les valeurs suivantes de profondeur des pièges :

oxyde pur : 0,29 et 0,34 eV;

oxydes activés : 0,28, 0,33 et 0,39 eV.

Nous avons mis en évidence la présence de plusieurs phénomènes de thermoluminescence et montré l'influence prépondérante du luminogène cuivre. Notons, qu'au-delà d'une certaine concentration, les propriétés thermoluminescentes disparaissent, suggérant une répartition différente

de l'impureté. Cette hypothèse se déduit également de l'observation des propriétés diélectriques, les résultats obtenus indiquant l'existence de plusieurs mécanismes de compensation de l'impureté. En particulier, nous avons proposé, aux concentrations moyennes, un mécanisme impureté cuivre-lacune d'oxygène. Riehl et Ortmann [7] admettent d'ailleurs la présence de lacunes d'oxygène à la base de la constitution des centres luminogènes verts dans l'oxyde de zinc.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) M.-L. Blanchard, *Thèse*, Rennes, 1960; Masson, Paris, 1961.
(2) D. Curie, *Luminescence cristalline*, Dunod, 1960, p. 155.
(3) G. F. Garlick et M. F. H. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.*, A 184, 1945, p. 430.
(4) B. Hagène et J.-J. Le Fèvre, *Arch. Sc. Genève*, 10, 1957, p. 42.
(5) J. T. Randall et M. F. H. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.*, A 184, 1945, p. 366.
(6) T. T. Reboul, *University of Pennsylvania*, Report n° 7, 1953.
(7) N. Riehl et H. Ortmann, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 622.
(8) J. Roux, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2492.

*(Département de Physique de la Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *État résonnant de deux pions à* 575 MeV.
Note (*) de MM. **Roland Barloutaud, Jacques Heughebaert** [1], **Antoine Lévêque, Joao Meyer** et **Roland Omnès** [2], présentée par M. Francis Perrin.

Un dipion de masse 575 ± 20 MeV et de spin isobarique 1 a été mis en évidence dans la diffusion inélastique des pions positifs par les protons pour des énergies incidentes de pions de 820, 900 et 1 050 MeV.

Les réactions

(1) $$\pi^+ + p \rightarrow \pi^+ + \pi^0 + p,$$

(2) $$\pi^+ + p \rightarrow \pi^+ + \pi^+ + n$$

ont été étudiées dans la chambre à bulles à hydrogène de 35 cm du Laboratoire de Physique corpusculaire de Saclay, le champ magnétique ayant une valeur de 14 600 gauss. La chambre était placée dans un faisceau de pions positifs [3] provenant du synchrotron à protons Saturne. Les énergies cinétiques des protons incidents étaient 820, 900 et 1050 MeV avec une indétermination de 2 %.

L'analyse des clichés a été faite à l'aide d'appareils construits au Laboratoire de Physique corpusculaire et les calculs ont été effectués sur l'ordinateur Mercury du Commissariat à l'Énergie atomique.

On a calculé dans chaque cas l'énergie cinétique $Q_{\pi\pi}$ des deux pions dans le système où leur centre de gravité est au repos; l'erreur totale sur chaque détermination de $Q_{\pi\pi}$ est de l'ordre de 30 MeV en tenant compte de l'indétermination sur l'énergie des pions incidents.

La distribution des événements provenant de la réaction (1) en fonction de $Q_{\pi\pi}$ montre une accumulation dans la région de 300 MeV, à chacune des trois énergies. Pour préciser cette valeur $Q_{\pi\pi}$, on peut tracer un densitogramme (*fig.* 1) où l'ordonnée est proportionnelle à la probabilité de trouver un événement de la réaction (1) dans un intervalle de $Q_{\pi\pi}$ de largeur 10 MeV. On observe à chaque énergie un maximum à 300 MeV, l'erreur totale sur cette détermination est estimée à ± 20 MeV; la largeur totale, y compris la largeur expérimentale, est de l'ordre de 70 MeV.

On observe également sur ces densitogrammes l'apparition progressive d'un autre maximum à plus haute énergie, attribuable à la résonance de deux pions à 760 MeV [4] (dipion $\rho$).

Les résultats précédents mettent en évidence un état $\zeta$ du système de deux pions dont la masse totale est 575 ± 20 MeV. Des indications analogues ont été trouvées par Pickup et al. [4] et Erwin et al [4].

Le maximum à $Q_{\pi\pi} = 300$ MeV n'apparaît pas dans la réaction (2). On en conclut que le spin isobarique du $\zeta$ est 1.

On notera que la masse du ζ est très voisine de celle de l'état η de trois pions récemment signalés par Pevsner et al. ([5]), tandis que les masses des états ρ (dipion) et ω (tripion) ([6]) sont aussi approximativement égales;

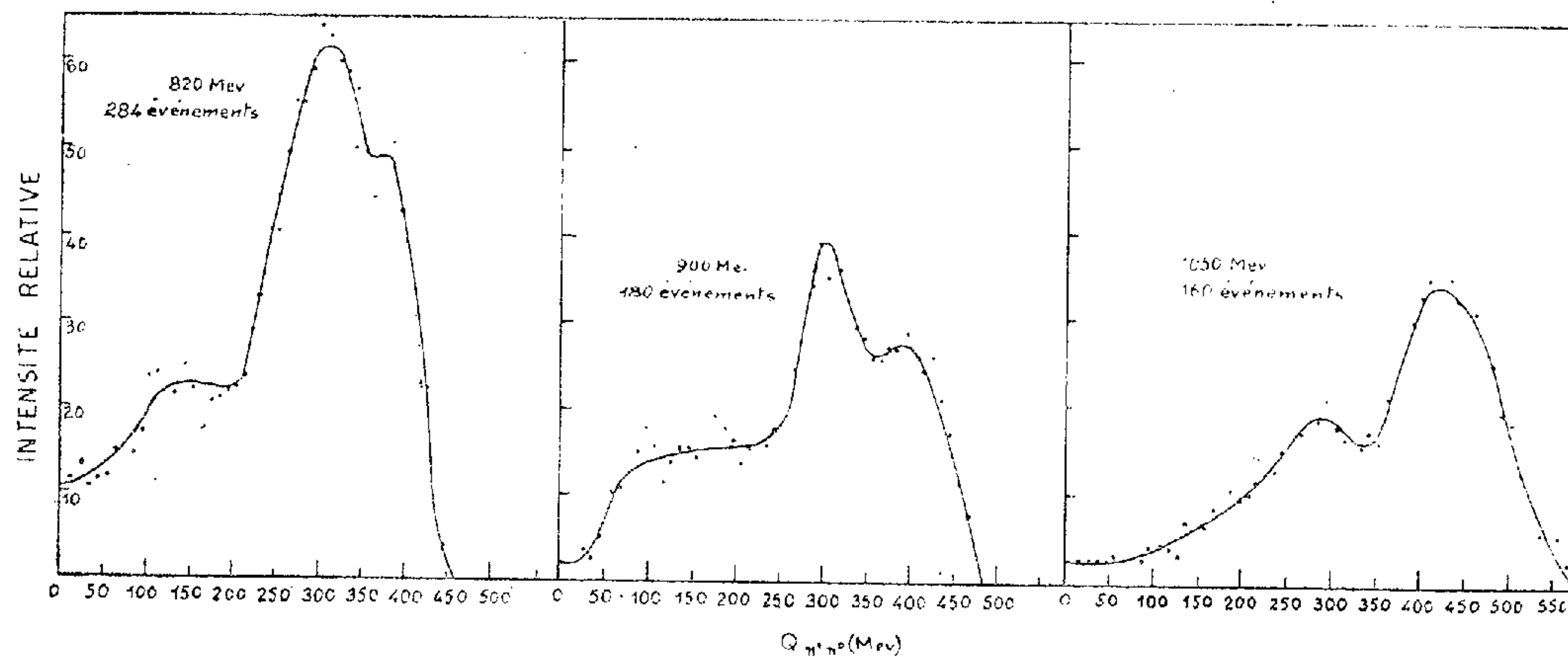



Fig. 1.

tous ces états ont probablement une parité négative et un spin égal à 1; les états à deux pions ont un spin isobarique 1 et les états à trois pions un

| | MASSES (en Bev) | T | J | P |
|---|---|---|---|---|
| ou p + ρ / p + ω | 1.69 | ½ | 5/2 | (+) |
| ou p + ζ / p + η | 1.51 | ½ | 3/2 | − |
| | 1.23 | 3/2 | 3/2 | + |
| p + π | 1.08 | | | |
| p | 0.94 | ½ | ½ | + |

Fig. 2.

spin isobarique nul. De plus, les masses des systèmes proton-ζ et proton-ρ sont égales aux masses des états excités $D_{3/2}$ et $F_{5/2}$ mis en évidence dans la diffusion élastique des pions par les protons ([7]) (*fig.* 2). En outre, l'existence d'un ζ directement couplé au nucléon faciliterait l'explication du facteur de forme isovectoriel du nucléon.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

([1]) I. I. S. N., Laboratoire des Hautes Énergies, Bruxelles.

([2]) Institut des Hautes Études Scientifiques, Paris.

([3]) G. Viale, *Thèse de doctorat de 3e cycle*, Paris, 1961.

(4) E. Pickup et al., *Phys. Rev. Letters*, 5, 1960, p. 161; A. R. Erwin et al., *Phys. Rev. Letters*, 6, 1961, p. 628; D. Stonehill et al., *Phys. Rev. Letters*, 6, 1961, p. 624; Collaboration Saclay-Orsay-Bari-Bologna, Communication à la Conférence d'Aix-en-Provence, 1961.

(5) A. Pevsner et al., *Phys. Rev. Letters* (sous presse).

(6) B. Maglic et al., *Phys. Rev. Letters*, 7, 1961, p. 178.

(7) F. Falk-Vairant et G. Valladas, *Rev. Modern. Phys.*, 33, 1961, p. 362, *voir* cet article pour les références antérieures.

*(Laboratoire de Physique Corpusculaire à Haute Énergie, C. E. N., Saclay.)*

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Expérience de double modulation en résonance électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Gérard Théobald** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons observé les variations de l'intensité d'un signal de résonance magnétique en fonction du champ continu et en présence de modulation rapide. La théorie a été développée et rend compte des phénomènes observés.

*Principe.* — L'expérience consiste à observer la raie de résonance électronique en présence d'un balayage haute fréquence (balayage H. F.). L'observation peut être faite en explorant le champ magnétique continu, soit à l'aide d'une modulation basse fréquence (balayage à 50 Hz), soit en imposant au champ continu une variation très lente et en enregistrant l'absorption due à la résonance magnétique.

L'intérêt de l'expérience est d'observer sur un signal de *basse fréquence* ou même *continu* les phénomènes de passage rapide dont l'observation directe ([1]), ([2]) (Wiggles) en résonance électronique nécessite des amplificateurs à très grande largeur de bande.

*Appareillage et allure des phénomènes.* — Nous avons systématiquement utilisé la double modulation plutôt que les variations lentes du champ magnétique surtout pour des raisons de commodité. On applique un balayage basse fréquence suffisamment large pour l'observation oscillographique normale. Lorsqu'on augmente le champ de balayage H. F., la raie s'élargit en diminuant de hauteur; on voit apparaître ensuite deux pics et une série d'ondulations. La séparation des pics augmente avec l'amplitude du balayage H. F. appliqué.

La figure 1 représente la raie observée avec un anthracite dont la largeur de raie est 1,4 gauss; le balayage H. F. de fréquence 0,88 MHz a une amplitude totale 2 A égale à six fois la largeur de raie. Le système d'observation est celui d'un spectromètre à présentation oscillographique normale.

*Interprétation théorique.* — En présence d'un champ de modulation haute fréquence les composantes classiques $u$ et $v$ ([3]) de l'aimantation transversale peuvent se mettre sous la forme d'un développement en série de Fourier ([4]). Ce que nous observons est en fait le terme constant de ce développement. Le calcul détaillé sera développé ailleurs et le résultat concernant l'absorption $v$ peut se mettre sous la forme

$$v = \frac{\gamma H_1 M_0 T_2}{1 + x^2}\left[ J_0^2(\delta) + 2\sum_{n=1}^{\infty} J_n^2(\delta)\,\frac{(1 + x^2 + n^2\lambda^2 + x^4 + 2n^2\lambda^2 x^2)}{(1 + 2x^2 + 2n^2\lambda^2 + x^4 + n^4\lambda^4 - 2n^2\lambda^2 x^2)}\right],$$

$\gamma$ est le rapport gyromagnétique;
$M_0$ est l'aimantation à l'équilibre dans le champ continu de résonance $H_0$;
$T_2$ est le temps de relaxation transversale;
$H$ est le champ continu appliqué;
$H_1$ est le champ hyperfréquence de pulsation $\gamma H_0$.

Le balayage H. F. a une amplitude A et une pulsation $\Omega$.

Les quantités sans dimension $x$, $\delta$ et $\lambda$, sont définies par les relations

$$x = \gamma T_2 (H - H_0), \qquad \delta = \frac{\gamma A}{\Omega}, \qquad \lambda = \Omega T_2;$$

$J_n$ est la fonction de Bessel d'ordre $n$.

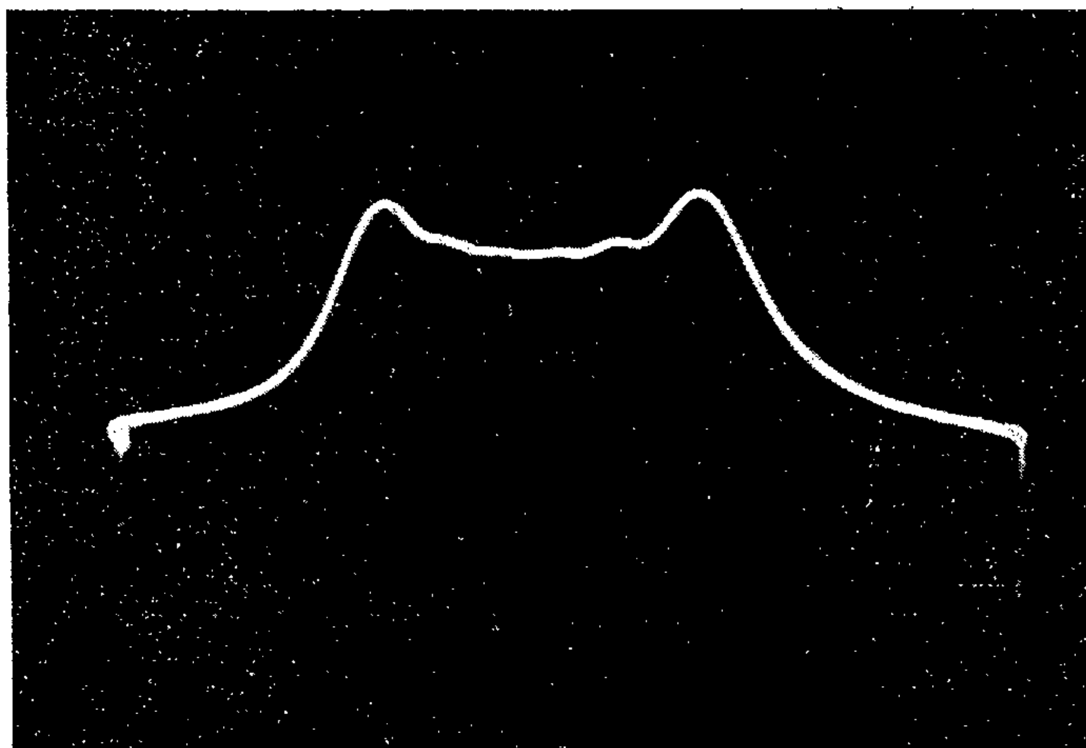


Fig. 1.

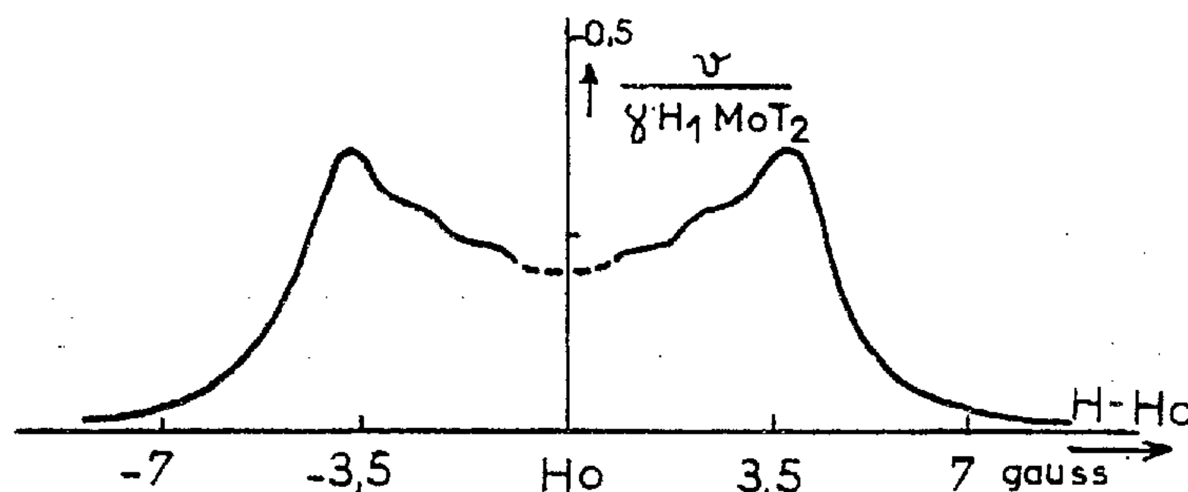



Fig. 2.

Le calcul numérique ([5]) a été effectué pour les valeurs des grandeurs physiques correspondant au cas de la figure 1. La courbe obtenue est représentée sur la figure 2 et rend compte de l'allure expérimentale.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

([1]) R. Beeler, D. Roux, G. Bene et R. Extermann, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1961.

([2]) J.-G. Théobald et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3426.

([3]) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 459.

([4]) *La résonance magnétique nucléaire* (sous la direction de P. Grivet), C. N. R. S., 1955, p. 107.

([5]) Calcul effectué sur la machine à calculer électronique de l'Institut de Mathématiques de la Faculté des Sciences de Besançon.

(*Faculté des Sciences de Besançon.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Le spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation de l'or* 191 *en platine* 191. Note (*) de M. **José Sant'Ana Dionisio**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié avec deux spectrographes magnétiques à focalisation semi-circulaire (dont un à pré-accélération) le spectre d'électrons Auger et de conversion interne émis au cours de la transmutation $^{191}Au \rightarrow ^{191}Pt$ dans le domaine énergétique de 0 à 116 keV. On a pu établir la nature et l'ordre de multipolarité des rayonnements γ de 30,48, 48,58 et 91,12 keV.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté les résultats d'une étude spectroscopique des électrons émis au cours de la transmutation $^{191}Pt \rightarrow ^{191}Ir$ dans le domaine énergétique de 0 à 116 keV. Nous donnons ici les résultats correspondants relatifs à la transmutation $^{191}Au \rightarrow ^{191}Pt$, étudiée dans les mêmes conditions expérimentales.

Le tableau I contient les énergies, les intensités relatives (estimées visuellement) et l'interprétation proposée des raies d'électrons que nous avons observées. Nos données expérimentales sont comparées à celles de Gillon [2] et Huq [3] obtenues avec des mélanges de radioisotopes d'or ayant un défaut de neutrons.

Les deux bandes très intenses au voisinage de l'origine de l'échelle des énergies (bandes 0,0-0,1 et 0,7-1,9) peuvent être interprétées comme la superposition de nombreuses transitions Auger des types MXY, NXY et Coster-Kronig des types LLY, MMY et NNY. De plus, en utilisant les résultats de deux études théoriques récentes sur les spectres Auger K [4], [5] nous attribuons quelques raies à des transitions de ce type. L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales des énergies est satisfaisant et les intensités relatives mesurées et calculées semblent du même ordre de grandeur. Enfin, pour des raisons déjà indiquées [1], nous réservons pour plus tard l'interprétation des raies observées dans la région des spectres Auger L.

En dehors de la région des électrons Auger, le tableau I montre les raies de conversion de six rayonnements γ (30,48, 48,58, 91,12, 129,9, 133,1 et 158,9 keV), laissant toutefois neuf raies non interprétées. Pour déterminer la nature et l'ordre de multipolarité des trois rayonnements γ de plus faible énergie figurant dans cette liste, nous avons comparé les intensités relatives des raies de conversion interne dans les sous-niveaux L et M déterminées à partir de l'analyse de leurs microdensitogrammes (*voir* tableau II) avec les valeurs théoriques des rapports de conversion des rayonnements purs [6].

Dans la précision des mesures nous identifions les rayonnements γ de 30,48, 48,58 et 91,12 keV respectivement avec des rayonnements purs M 1, M 2 et E 2.

TABLEAU I.

*Spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation* $^{191}Au \rightarrow {}^{191}Pt$.

| Gillon. E (keV). | Présent travail. Énergie (keV). | Int. rel. | Tr. Auger Niv. conv. | E ($\gamma$). |
|---|---|---|---|---|
| - | 0,0-0,1 | F | L L Y | - |
| | | | M M Y | - |
| | | | N N Y | - |
| | | | M X Y | - |
| - | 0,7-1,9 | m | N X Y | - |
| - | 6,33 | m | | |
| - | 6,63 | tf + | | |
| - | 7,04 | f | | |
| - | 7,20 | tf | | |
| - | 7,81 | ? | | |
| - | 8,03 | tf | | |
| - | 8,33 | tf | | |
| - | 8,84 | f + | L X Y (**) | - |
| - | 9,11 | tf | | |
| - | 9,39 | tf | | |
| - | 10,48 | tf | | |
| - | 10,72 | tf — | | |
| - | 11,01 | tf | | |
| - | 11,36 | tf — | | |
| - | 11,86 | ? | | |
| - | 12,75 | tf | K | 91,14 |
| - | 13,46 | tf | - | - |
| - | 16,47 | m | $L_I$ | 30,36 |
| - | 17,06 | tf + | $L_{II}$ | 30,33 |
| 18,6 (*) | 17,72 | ? | - | - |
| - | 21,00 | tf | - | - |
| 27,02 (*) | 27,20 | f | $M_I$ | 30,49 |
| - | 29,91 | tf | $N_I$ | 30,63 |
| - | 30,49 | tf | $O_I$ | 30,58 |

(*) Raies non identifiées.

(**) Superposition possible avec des raies de conversion.

(***) Cette raie pourrait être superposée à une raie de conversion K d'un rayonnement $\gamma$ de 166 keV. Ceci expliquerait la valeur trop élevée du rapport d'intensité $M_{II}/M_{III}$ du rayonnement $\gamma E2$ de 91,12 keV.

| Gillon ([2]). E (keV). | Int. rel. | Huq ([3]). E (keV). | Int. rel. | Présent travail. Énergie (keV). | Int. rel. | Tr. Auger Niv. conv. | E ($\gamma$). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| - | - | 33,17 | 2 | | | - | |
| - | - | 34,33 | 2 | - | - | - | - |
| - | - | - | - | 34,63 | m | $L_I$ | 48,52 |
| 34,95 | - | 34,91 | 3 | 35,18 | tf | $L_{II}$ | 48,45 |
| 36,80 | - | 36,68 | 2 | 36,97 | f | $L_{III}$ | 48,53 |
| - | - | 37,30 | 3 | - | - | - | - |
| - | - | 39,24 | 15 | - | - | - | - |
| - | - | 39,85 | 2 | 39,79 | tf | - | - |
| - | - | 44,10 | 1 | - | - | - | - |
| 44,80 | - | 44,91 | 1 | 45,26 | f | $M_I$ | 48,55 |
| - | - | - | - | 45,90 | tf | $M_{III}$ | 48,54 |
| - | - | - | - | 46,58 | tf | $M_V$ | 48,69 |
| - | - | - | - | 47,72 | tf | $N_I$ | 48,44 |
| - | - | - | - | 48,50 | tf | - | - |
| - | - | 50,27 | 15 | 50,00 | tf | - | - |
| - | - | 50,94 | 18 | 50,44 | tf | $K L_1 L_1 ({}^1S_0)$ | 50,37 |
| - | - | - | - | 51,07 | tf | $K L_1 L_2 ({}^1P_1)$ | 51,00 |
| 51,56 | 25 | 51,60 | 6 | 51,76 | tf | K | 130,1 |
| - | - | - | - | 52,54 | tf | $K L_1 L_3 ({}^3P_1)$ | 52,68 |
| - | - | - | - | 53,39 | tf | $K L_2 L_3 ({}^1D_2)$ | 53,26 |
| - | - | - | - | 54,64 | F | K | 133,1 |
| - | - | 55,15 | 12 | 54,90 | tf | $K L_3 L_3 ({}^3P_2)$ | 54,98 |
| - | - | - | - | 57,81 | m | - | - |
| - | - | - | - | 67,58 | tf | - | - |
| 69,00 (*) | | - | - | 69,09 | m | - | - |
| 77,72 | 30 | 77,80 | 8 | 77,87 | tF | $L_{II}$ | 91,14 |
| 79,47 | 25 | 79,50 | 9 | 79,61 | tF | $L_{III}$ | 91,17 |
| 80,34 | 14 | 80,40 | 4 | 80,49 | F | K | 158,9 |
| 88,03 | 25 | - | - | 88,13 | tF | $M_{II}$ (***) | 91,15 |
| - | | - | - | 88,46 | f | $M_{III}$ | 91,10 |
| - | - | - | - | 90,49 | f | $N_{II}$ | 91,09 |
| - | - | 97,65 | 2 | - | - | - | - |
| - | - | 101,60 | 1,5 | - | - | - | - |
| - | - | 110,98 | 3 | - | - | - | - |
| 116,1 (*) | - | - | - | - | - | - | - |
| 116,3 | 8 ± 3 | 115,75 | 4,5 | 115,8 | F | $L_I$ | 129,7 |

TABLEAU II.

*Rapports de conversion interne théoriques et expérimentaux.*

| Rapports de conversion. | γ (30,48 keV). | | γ (48,58 keV). | | γ (91,12 keV). | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | exp. | M 1. | exp. | M 2. | exp. | E 2. |
| $L_I/L_{II}$ | 8 ± 2 | 10,8 | 11 ± 3 | 13 | – | 0,047 |
| $L_I/L_{III}$ | – | 78 | 2,5 ± 0,5 | 2,6 | – | 0,051 |
| $L_{II}/L_{III}$ | – | 7,2 | ≤ 0,2 | 0,19 | 1,1 ± 0,1 | 1,1 |
| $L_I/M_I$ | 3,4 ± 0,6 | 1,8 | 3,5 ± 0,5 | 2,3 | – | 2,3 |
| $L_{III}/M_{III}$ | – | 1,3 | 5 ± 2 | 2,0 | 4 ± 1 | 2,2 |
| $M_{II}/M_{III}$ | – | 9,7 | ≤ 0,2 | 0,21 | – | 1,1 |

Le tableau II montre également que les valeurs théoriques des rapports de conversion L/M de ces rayonnements sont systématiquement plus petites que les valeurs expérimentales. Ce résultat est analogue à d'autres déjà signalés (7) à (11) et peut s'interpréter en admettant que les valeurs calculées des coefficients de conversion absolus dans la couche M sont trop élevés par rapport aux valeurs expérimentales d'un facteur compris entre 1,5 et 2,5.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) J. S. DIONISIO, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2933.
(2) L.-P. GILLON, K. GOPALAKRISHNAN, A. DE-SHALIT et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 124.
(3) M. S. HUQ, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 1456.
(4) W. N. ASAAD et E. H. S. BURHOP, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 1958, p. 369.
(5) L. A. LISTENGARTEN, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 24, 1960, p. 1041.
(6) M. E. ROSE, *Internal Conversion Coefficients*, Amsterdam, 1958; L. A. SLIV et I. M. BAND, *Tables publiées par l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*, Moscou, 1958.
(7) M. FRILLEY et M. VALADARÈS, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 468.
(8) A. I. ZHERNOVOY, E. M. KRISYOUK, G. D. LATYSHEV, A. S. REMENNY, A. G. SERGEYEV et V. I. FADEYEV, *J. E. T. P.*, 32, 1957, p. 682.
(9) J. S. DIONISIO, *J. Rech. C. N. R. S.*, 9, 1958, p. 61.
(10) N. PERRIN, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 122.
(11) R. FOUCHER, *Thèse*, Paris, 1961, p. 77.

*(Laboratoire de l'Aimant-Permanent du Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, Seine-et-Oise.)*

CHIMIE PHYSIQUE — *Étude par résonance magnétique nucléaire de composés organophosphorés : (V) groupements* $C_2H_5OP$, $C_2H_5SP$ [1]. Note [*] de M. **Gérard Mavel** et Mlle **Gabrielle Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

La résonance magnétique nucléaire des protons de $C_2H_5OP$— et $C_2H_5SP$ met en évidence la sensibilité de la répartition des charges aux substitutions (P = O, P = S; P — Cl, P — OR, ...). Les protons sont perturbés d'une manière similaire pour $C_2H_5OP$ et SP (effet δ); par contre, la perturbation est plus grande pour les liaisons PSC que pour POC (effet J).

Des composés possédant des groupements $C_2H_5$ (O ou S) P, par lesquels nous poursuivons notre étude des organophosphorés, ont fait l'objet de recherches en résonance du phosphore [2]; en résonance du *proton*, on a décrit [3] des phosphates (et quelques composés dérivés), possédant des groupements alcolyles généralement trop complexes pour qu'on puisse en analyser le spectre. On s'est également intéressé [4] au couplage J ($POCH_2$) dans les phosphates : il décroît si le groupement alcolyle s'allonge, ce qu'explique l'effet inductif [5]. De même, l'effet mésomère explique les anomalies constatées [6] pour J ($POCH_2$) de groupements chlorés, par exemple.

En plus des quatorze composés dont les spectres sont donnés sur la figure 1 [7] (en parties par millions par rapport au tétraméthylsilane), certains, qui présentent des groupements $C_2H_5$ OP, ont été déjà étudiés (méthyl et éthylphosphonates) [1], [8]; d'autres ont dû être omis, dont quatre décrits par G. Rossi, à qui nous les devons [9]; et $(C_2H_5O)_2PS(SNH_4)$ (Rhône-Poulenc).

L'ensemble des résultats a été utilisé pour étudier la variation de $\delta CH_3$ et de J ($CH_2$ OP) en fonction de $\delta CH_2$ (*fig.* 2). Pour $\delta CH_3$, les points obtenus se distribuent en deux droites sensiblement parallèles, l'une pour les $C_2H_5O$, l'autre pour les $C_2H_5S$. Le fait que $\delta CH_3$ et $\delta CH_2$ dépendent de la même manière de la densité en électrons *s* et *p* peut expliquer ce parallélisme. Quant à la pente des courbes, elle montre, pour l'effet δ, que $CH_3$ est *deux* fois moins sensible que $CH_2$, par suite de l'éloignement (*fig.* 2 *a*). Pour J ($CH_2OP$), les résultats se distribuent également en deux droites, une pour $C_2H_5O$, une pour $C_2H_5S$; mais elles ne sont plus parallèles, J et δ représentent, en effet, des fonctions différentes des densités électroniques *s* et *p* (*fig.* 2 *b*). Le fait que le couplage, dans $C_2H_5OP$, soit nettement plus faible que dans $C_2H_5SP$ a été expliqué [5] par l'écran que constitue l'oxygène avec sa grande électronégativité. Nous avons également expliqué [5] l'effet sur J de la substitution P, PO, PS ou du remplacement sur P d'un groupement R ou OR par un chlore, On constate qu'un *grou-*

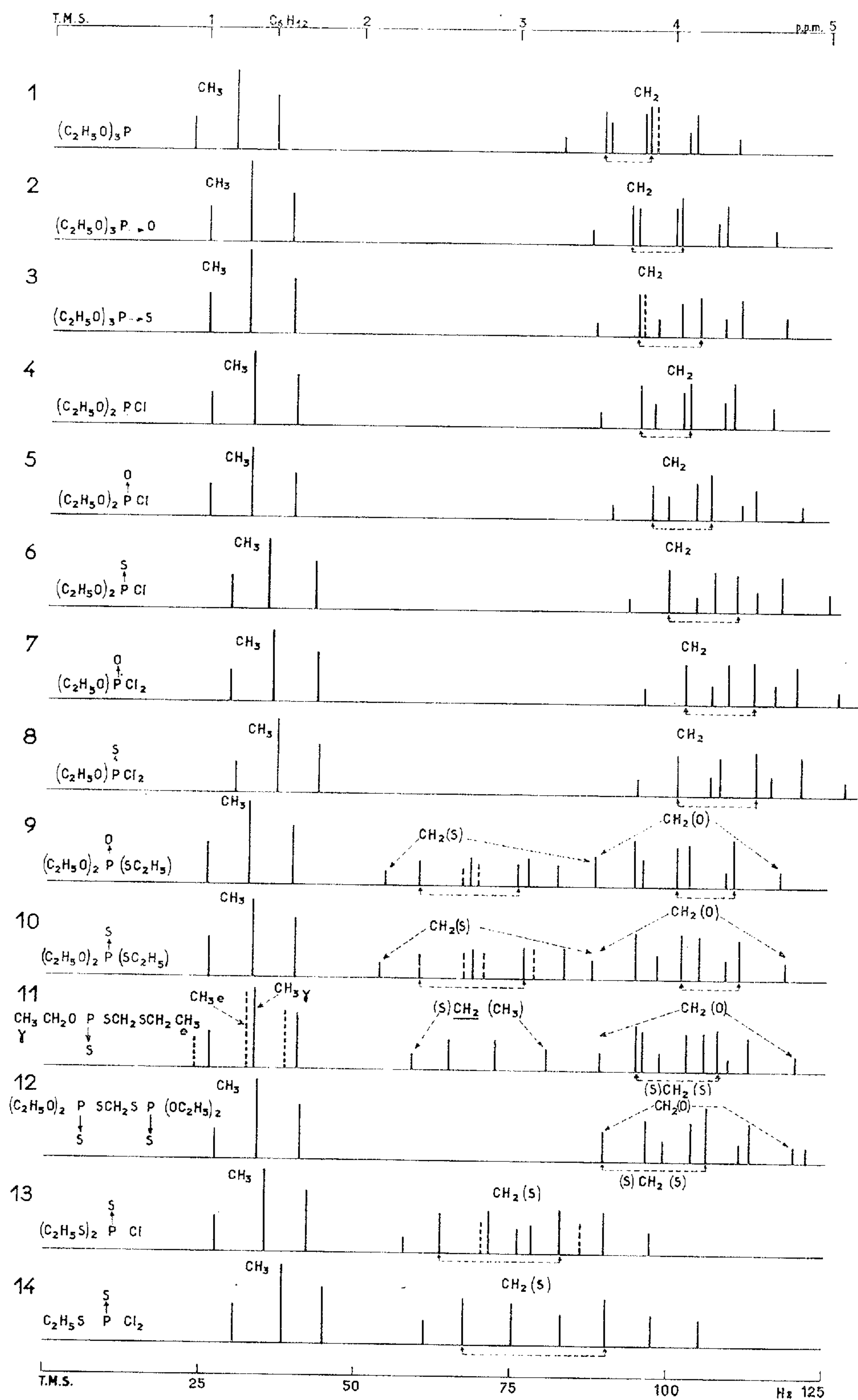

T.M.S.
p.p.m.
1
2
3
4
5
$C_6H_{12}$
CH₃
CH₂
(C₂H₅O)₃P
(C₂H₅O)₃P → O
(C₂H₅O)₃P → S
(C₂H₅O)₂ PCl
CH₂(S)
CH₂(O)
(S)CH₂(CH₃)
(S)CH₂(S)
CH₃ e
CH₃ γ
CH₂(S)
T.M.S.
25
50
75
100
Hz 125

Fig. 1.

*pement* SR *est bien plus sensible à la chloration qu'un groupement* OR, en ce qui concerne l'*effet* J. Par contre, l'effet δ varie d'une manière similaire pour OR et SR.

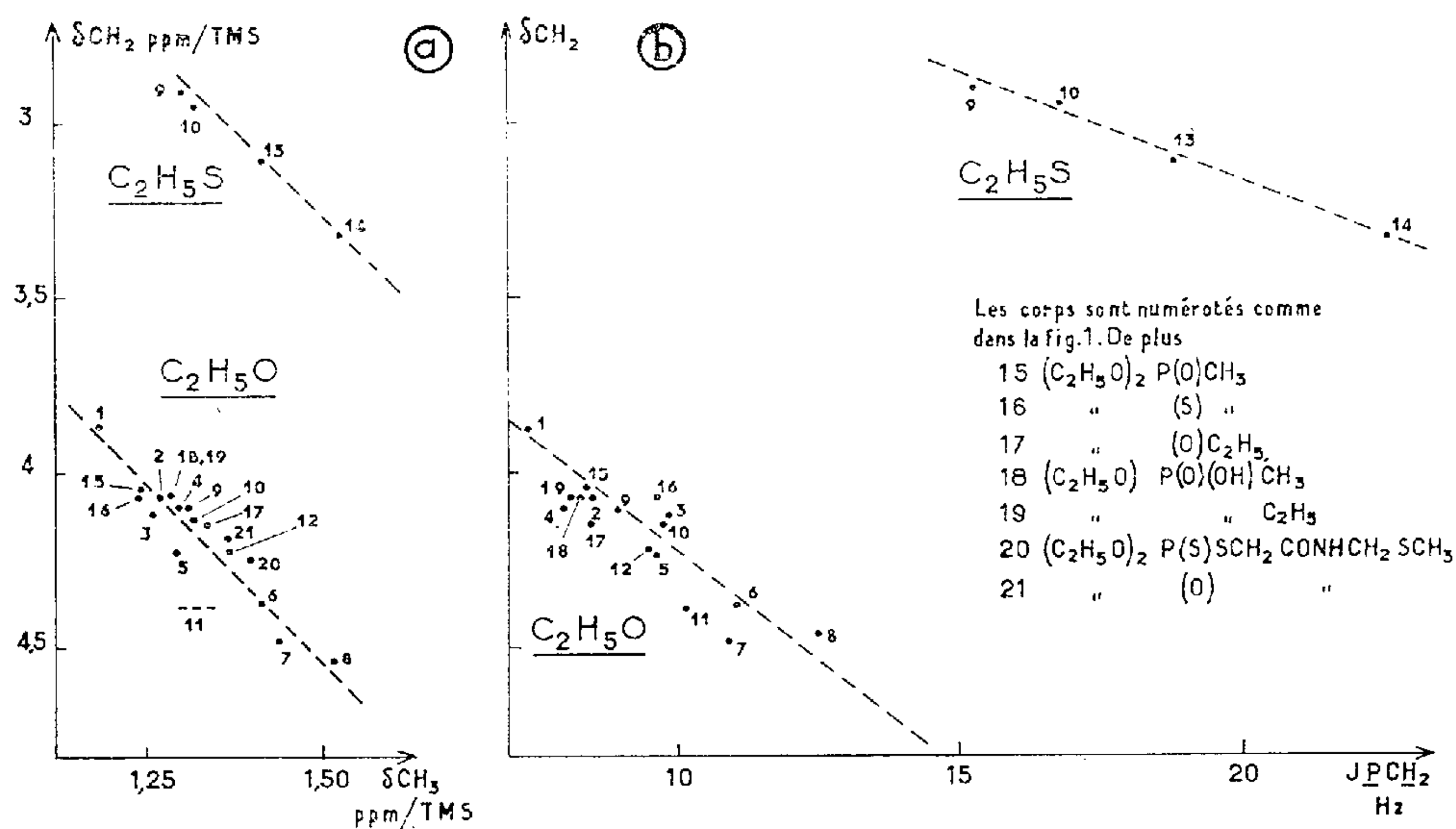



Fig. 2.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) (IV) G. Martin et G. Mavel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2523.

(2) H. Finegold, *An. New York Acad. Sc.*, 70, 1958, p. 875.

(3) W. E. Shuler et R. C. Axtmann, *A. E. C.*, Report DP 474, juin 1960.

(4) R. C. Axtmann, W. C. Shuler et J. H. Eberly, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 850.

(5) (III) G. Mavel et G. Martin, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(6) G. O. Dudek, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 624.

(7) Composés nos 1 et 3 : Virginia and Carolina Cy; 2, 5, 8, 9, 10, 13, 14 : Albright and Wilson Ltd; Prof Katrisky, Cambridge; 6 et 12 : Rhône Poulenc; 11 : Cyanamid Cy.

(8) (II) G. Martin et G. Mavel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 644.

(9) G. Rossi, *Gazz Chim. ital.*, 89, 1959, p. 1324 (composés no 6, 11, 16 et 18).

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la solubilité du carbonate de calcium.* Note (*) de MM. **Gaston Grèzes** et **Michel Basset**, présentée par M. Paul Pascal.

Le système eau, carbonate de calcium, gaz carbonique a fait l'objet de nombreux travaux depuis ceux de Schlœsing ([1]). J. Johnston ([2]) a tracé la courbe complète de solubilité du carbonate en fonction de la pression du gaz carbonique et a montré l'existence nécessaire d'un minimum. Les résultats de cette étude, purement théorique, ont été confirmés par maints expérimentateurs qui mesuraient la concentration des ions calcium d'une part, et la pression du gaz carbonique d'autre part; quelques-uns aussi le pH de la solution ([3]).

La mesure de la pression du gaz carbonique devenant de plus en plus difficile à mesure qu'elle diminue, le minimum n'a pu être atteint et dépassé. Nous nous sommes proposés de combler cette lacune. En mesurant le pH il nous a été possible d'atteindre le minimum et de tracer la courbe de solubilité au-delà de ce point.

Cette première étude théorique va nous permettre de déterminer le pH du minimum du système eau pure-carbonate et de préciser ce qu'il faut penser de la courbe de solubilité de la chaux; dans une autre Note, nous exposerons les résultats expérimentaux.

Comme Johnston, nous désignons par $P_0$, le point où la concentration est minimale et par $P_1$, le point commun à la courbe de solubilité du carbonate et à la courbe de solubilité de la chaux.

*Équation reliant le pH à la concentration des ions calcium.* — Puisque nous déterminons le pH de la solution et sa concentration en ions $Ca^{++}$, nous allons chercher la relation entre ces quantités, soit entre $y = [Ca^{++}]$ et $x = (H^+)$ tel que $pH = -\log x$. On a entre les activités des ions de la solutions les relations : $(H^+)(OH^-) = K_w$ ; $(H^+)(HCO_3^-)/(H_2CO_3) = K_1$ ; $(CO_3^{--})(Ca^{++}) = K_s$ ; $(H^+)(CO_3^{--})/(HCO_3^-) = K_2$ ; en y joignant celle de neutralité électrique, on peut établir l'équation cherchée :

$$2y + \frac{x}{a_1} = 2\frac{K_s}{a_2^2 y} + \frac{K_s x}{K_2 a_1 a_2 y} + \frac{K_w}{a_1 x}. \quad \text{(I)}$$

*Point* $P_0$. — Au voisinage de ce point et mieux encore au-delà, $(H^+)$ inférieur à $10^{-8}$ est négligeable devant $Ca^{++}$ supérieur à $10^{-4}$ et (I) devient

$$2xy^2 = \frac{2K_s x}{a_2^2} + \frac{K_s x^2}{K_2 a_1 a_2} + \frac{K_w y}{a_1}, \quad \text{(II)}$$

dérivons et annulons $y'_x$, on a

$$2y^2 = \frac{2K_s}{a_2^2} + \frac{2K_s}{K_2 a_1 a_2} x,$$

multiplions par $x$ et retranchons de (II), on a

$$\text{(III)} \qquad \frac{K_s x}{K_2 a_1 a_2 y} = \frac{K_w}{a_1 x}$$

équivalent à $[HCO_3^-] = [OH^-]$ qui entraîne $(H_2CO_3) = K_w/K_1$, il s'en suit comme le fait remarquer Johnston que $P_0CO_2$ est indépendant de la nature même du métal bivalent.

*Calcul du* pH *au point* $P_0$ *à* 25°C. — (III) donne $y = K_s x^2/K_2 K_w a_2$ et (II) devient

$$\text{(IV)} \qquad \frac{K_s x^4}{a_2 K_2 K_w^2} = \frac{K_2}{a_2} + \frac{x}{a_1},$$

adoptant $K_w = 1{,}008$ ([4]), $K_1 = 4{,}452.10^{-7}$ ([5]), $K_2 = 4{,}69.10^{-11}$ ([5]), $K_s = 4{,}8.10^{-9}$ ([6]) et déterminant les coefficients d'activité par approximations successives en les égalant d'abord à l'unité. Après un deuxième calcul on obtient $a_1 = 0{,}975$ et $a_2 = 0{,}907$; (IV) devient : $1{,}108\, x^4.10^{30} = 5{,}171.10^{-11} + 1{,}0257\, x$ et pour $x = 10^{-9{,}957}$ on a $1{,}646 = 1{,}649$. Donc au point $P_0$, pH $= 9{,}957$; $[Ca^{++}] = 1{,}367.10^{-4}$; $[OH^-] = 0{,}935.10^{-4}$; $[HCO_3^-] = 0{,}939.10^{-4}$; $[CO_3^{--}] = 4{,}29.10^{-5}$; $[H_2CO_3] = 2{,}27.10^{-8}$. La valeur de $Ca^{++}$ est la valeur minimale et par suite celle de $CO_3^{--}$ la valeur maximale. La vérification de l'équation de neutralité donne : $2{,}734.10^{-4} = 2{,}732.10^{-4}$. En prenant 0,0344 pour la constante de la loi de Henry, on a $P_0CO_2 = 6{,}6.10^{-7}$.

*Cas de l'eau pure.* — Dans ce cas l'équation supplémentaire :

$$\text{(V)} \qquad [Ca^{++}] = [CO_3^{--}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

jointe à l'équation de neutralité et aux équations d'équilibre conduit au résultat suivant :

$$[Ca^{++}] = \frac{(H^+)^2 K_s}{a_2 K_2 K_w} + \frac{2(H^+)^3 K_s a_1}{a_2 K_1 K_2 K_w}.$$

Le calcul montre que pratiquement, le système carbonate-eau pure se confond avec le minimum.

*Point* $P_1$. — Les caractéristiques de ce point peuvent être calculées connaissant le produit de solubilité de la chaux. Nous référant au Mémoire de Johnston et Grove ([7]), la solubilité de la chaux à 25°C est de $20{,}5.10^{-3}$ mol/l. Il en résulte que $\mu = 6{,}15$; $a_1 = 0{,}75$ et $a_2 = 0{,}32$; d'où $K_{s'} = 6{,}25.10^{-6}$. Les équations correspondant aux constantes d'équilibre $K_1$; $K_2$; $K_s$; $K_{s'}$; permettent d'écrire que $(H_2CO_3) = K_w^2 K_s/K_1 K_2 K_{s'}$ et l'on trouve

$$[H_2CO_3] = 3{,}68.10^{-15} \qquad \text{et} \qquad P_1CO_2 = 1{,}07.10^{-13}.$$

*Courbe de solubilité de la chaux.* — Johnston envisage l'existence d'une telle courbe en fonction de $PCO_2$ et précise qu'elle doit s'abaisser

lorsque $P\,CO_2$ diminue. Envisageons la courbe $x = f(\alpha)$ avec $x = (H^+)$ et $\alpha = (H_2CO_3)$ qu'on relie à $P\,CO_2$. On est conduit à

$$\frac{2\,K_{s'}}{a_2 K_w^2}\,x^2 = \frac{2\,K_1 K_2}{a_1 a_2}\,\frac{\alpha}{x^2} + \frac{1}{a_1 x}(K_1 \alpha + K_w).$$

On sait que $\alpha \# 10^{-15}$ et que sa valeur ne peut que décroître ; $K_1 \alpha \# 10^{-22}$ est donc négligeable devant $K_w = 10^{-14}$, l'équation précédente se simplifie. Déterminons la valeur de $x$ au point $P_1$ où $\alpha = 3{,}68.10^{-15}$. On trouve : $3{,}906.10^{23}\,x^4 = 6{,}4.10^{-31} + 1{,}33\,x$ et pour $x = 10^{-12{,}489}$ ; $4{,}324 = 6{,}4.10^{-4} + 4{,}323$. On peut donc dire qu'au point $P_1$, $x = 10^{-12{,}489}$. Mais surtout on remarque que le terme contenant $\alpha$ n'a pas d'influence sur le résultat. Si nous cherchons à déterminer $x$ pour d'autres points de la courbe, $\alpha$ étant plus petit qu'au point $P_1$, le terme qui lui correspond ne pourra pas être pris en considération et l'on retombera toujours sur la même valeur de $x$ qui correspond à pH = 12,489. La courbe se réduit au point $P_1$. A de telles pressions, le gaz carbonique n'exerce plus d'influence mesurable sur la solubilité de la chaux, pour déterminer celle-ci il est donc parfaitement inutile d'opérer à l'abri de l'air. Si au point $P_1$, on pose $2[Ca^{++}] = [OH^-]$ on obtient pH = 12,489.

*Conclusion.* — Notre étude théorique du système $CO_3Ca$, $CO_2$, $H_2O$ en prenant comme variable le pH de la solution au lieu de $P\,CO_2$ nous a permis de déterminer le pH de la solution au minimum, de démontrer que le système carbonate-eau pure se confond pratiquement avec celui du minimum et que la courbe de solubilité de la chaux se réduit à un point.

(*) Séance du 18 décembre 1961.


(1) TH. SCHLOESING, *Comptes rendus*, 74, 1872, p. 1552.

(2) J. JOHNSTON et E. D. WILLIAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 975.

(3) G. L. FREAR et J. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2082-2093; C. V. COLE, *Soil Science*, 83, 1957, p. 141-149; G. EMSCHWILLER et G. CHARLOT, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 1088-1100.

(4) H. S. HARNED et W. J. HAMMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2194-2206.

(5) H. S. HARNED et R. DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2030-2037.

(6) G. L. FREAR et J. JOHNSTON, *loc. cit.*

(7) J. JOHNSTON et C. GROVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3976-3991.



(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique,*
*Conservatoire National des Arts et Métiers*, 292, *rue Saint-Martin, Paris*, 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermogravimétrique des asphaltènes.* Note (*) de MM. **Michel Bestougeff**, **Georges Guiochon** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Paul Pascal.

Si la thermogravimétrie est un moyen d'investigation couramment utilisé pour diverses matières premières ([1]), ([2]), il ne semble pas que les fractions lourdes des pétroles en aient bénéficié jusqu'à présent; on s'est contenté d'un essai de pyrogénation globale dit « résidu conradson » (A. S. T. M.) ([3]).

Nous avons établi que les constituants du pétrole de poids moléculaires élevés, solides ou pâteux (asphaltènes, etc.), se prêtent à l'étude thermogravimétrique.

Divers échantillons d'asphaltènes placés en creusets ouverts ou couverts, sous atmosphère d'argon, ont été pyrolysés à la thermobalance Chévenard. Le chauffage est soit linéairement programmé à 180 ou 300°C/h jusqu'à 700°C, soit isotherme entre 325 et 600°C. La technique isotherme avec creuset ouvert paraît la meilleure pour l'étude de la décomposition des asphaltènes.

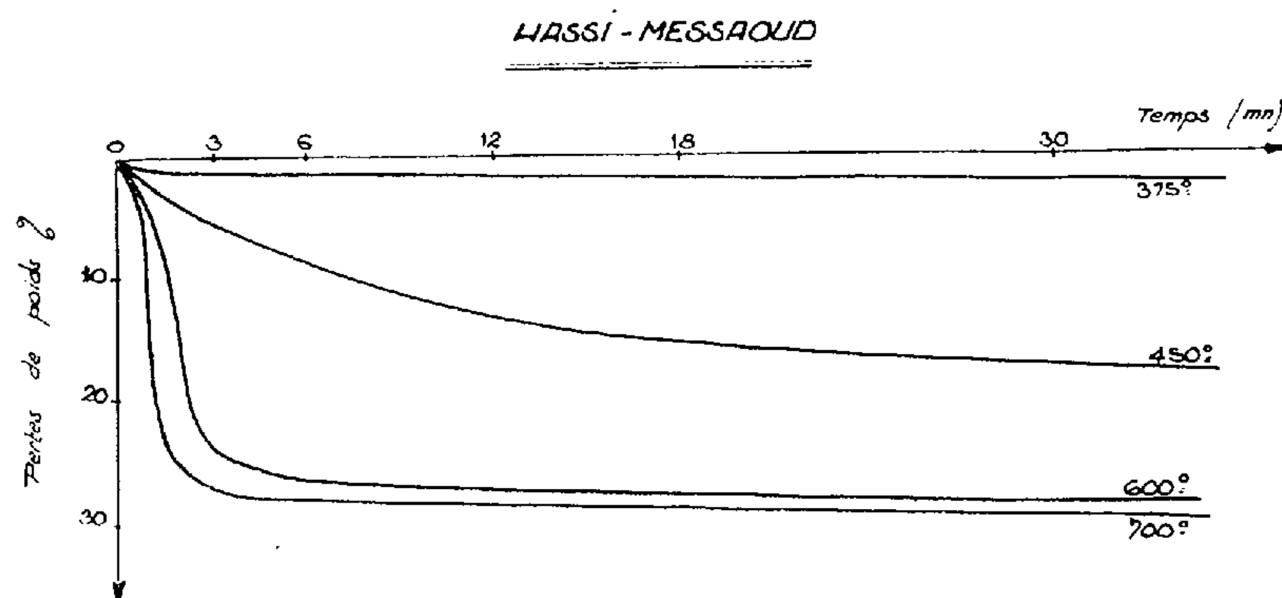



Fig. 1.

La figure 1 donne l'allure du départ des matières volatiles. Le tableau résume les résultats de la thermogravimétrie de trois asphaltènes de structures très différentes. Leur examen conduit aux conclusions suivantes :

1° La transformation des asphaltènes commence vers 325°C et conduit à la formation partielle de carbènes (le résidu laissé par un chauffage de 2 h à 325° contient 10 % environ d'insolubles dans le benzène);

2° Un chauffage de plusieurs heures à 375-380° transforme la plus grande partie des asphaltènes en carbènes (90 % environ);

3° Les résidus de pyrolyse sont plus riches en oxygène que les produits de départ; leur teneur en soufre est sensiblement la même que celle des fractions volatiles.

4° A partir des compositions élémentaires des produits de départ et de leurs résidus de pyrogénation, on peut évaluer la composition élémentaire globale des produits volatils. Pour chaque échantillon, le rapport C/H de ces derniers varie peu au cours de la décomposition. Par contre, ce rapport diffère selon les échantillons : il est de 4 à 5,5 pour Hassi Messaoud, 7 à 7,4 pour Boscan et 6,4 à 6,9 pour Gilsonite.

5° Les bilans ainsi établis peuvent donner des indications sur la structure probable des produits de départ et de leurs résidus. Ceux-ci seraient constitués par des noyaux aromatiques fortement condensés, avec une faible proportion d'hydrogène, et quelques groupes méthyle périphériques (2,4 à 3,2 % $H_2$ au total); le rapport C/H atteint 23 à 34.

| | Hassi Messaoud. | | | | Boscan. | | | | Gilsonite. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tre de fusion (°C) (environ)... | 330° | | | | 220° | | | | 210° | | | |
| Poids moléculaire (*)......... | 1 400 | | | | 1 260 | | | | 2 000 (env.) | | | |
| Résidu Conradson........... | 80,4 | | | | 45,2 | | | | 35,9 | | | |
| Composition élémentaire (%)... | C. | H. | S. | O+N. | C. | H. | S. | O+N. | C. | H. | S. | O+N. |
| *a*. Produit initial............ | 88,30 | 6,50 | 0,80 | 4,50 | 81,06 | 7,85 | 6,70 | 4,39 | 85,53 | 10,00 | 0,45 | 4,08 |
| *b*. Résidus : | | | | | | | | | | | | |
| à 375°................. | 89,60 | 5,75 | 0,61 | 4,04 | 81,84 | 7,85 | 6,6 | 3,71 | 85,97 | 9,26 | 0,30 | 4,47 |
| à 450 ................. | 90,67 | 4,84 | 0,67 | 3,82 | 82,71 | 4,20 | 6,52 | 6,57 | 84,82 | 4,36 | 0,24 | 10,58 |
| à 600 ................. | 90,06 | 2,91 | 0,97 | 6,06 | 81,03 | 2,38 | 6,03 | 10,39 | 83,34 | 3.17 | 0,30 | 13,19 |

| | % en poids | | | % en poids | | | % en poids | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | des pertes | | | des pertes | | | des pertes | | |
| | cumulées. | différentielles. | du résidu. | cumulées. | différentielles. | du résidu. | cumulées. | différentielles. | du résidu. |
| Thermogravimétrie sur 100 mg (30 mn creuset ouvert) : | | | | | | | | | |
| 375°.................... | 2,0 | 2,0 | 98 | 9,0 | 9,0 | 91 | 11,5 | 11,5 | 88,5 |
| 400 .................... | 4,0 | 2,0 | 96 | 22,0 | 13,0 | 78 | 20,0 | 8,5 | 80,0 |
| 420 .................... | 14,0 | 10,0 | 86 | – | – | – | 43,0 | 23,0 | 57,0 |
| 450 .................... | 15,5 | 1,5 | 84,5 | 55,0 | 19,0 | 45 | 63,0 | 20,0 | 37,0 |
| 500 .................... | 17,5 | 2,0 | 82,5 | 56,0 | 1,0 | 44,0 | 71,0 | 8,0 | 29,0 |
| 600 .................... | 28,0 | 10,5 | 72,0 | 62,0 | 6,0 | 38,0 | 75,0 | 4,0 | 25,0 |

(*) Par viscosimétrie.

La faible perte de poids à 365-400° subie par les asphaltènes d'Hassi Messaoud et leurs compositions élémentaires conduisent à envisager une structure aromatique et polycyclique assez stable. Ce n'est que vers 420° qu'on observe la rupture de chaînes courtes ($C_1$-$C_3$); ceci est en accord avec le faible rapport C/H déjà cité pour les produits volatils, et les données bibliographiques ([4]); vers 600°, on observe un départ plus important de fractions volatiles correspondant à un réarrangement des molécules.

Dans le cas des asphaltènes Boscan et Gilsonite, on observe dès 375-400° une perte de poids considérable correspondant à une destruction plus prononcée de leurs molécules; compte tenu des poids moléculaires, leur

fragilité pourrait être interprétée par une structure polycyclique plus lâche, en raison de la présence de cycles hydrogénés, surtout pour la Gilsonite. La désalcoylation et la destruction des molécules se poursuivent aux températures supérieures (420 à 450°), mais surtout pour la Gilsonite la stabilisation de la structure avec formation d'un réseau polycyclique condensé ne s'achève que vers 600°, avec perte des trois-quarts

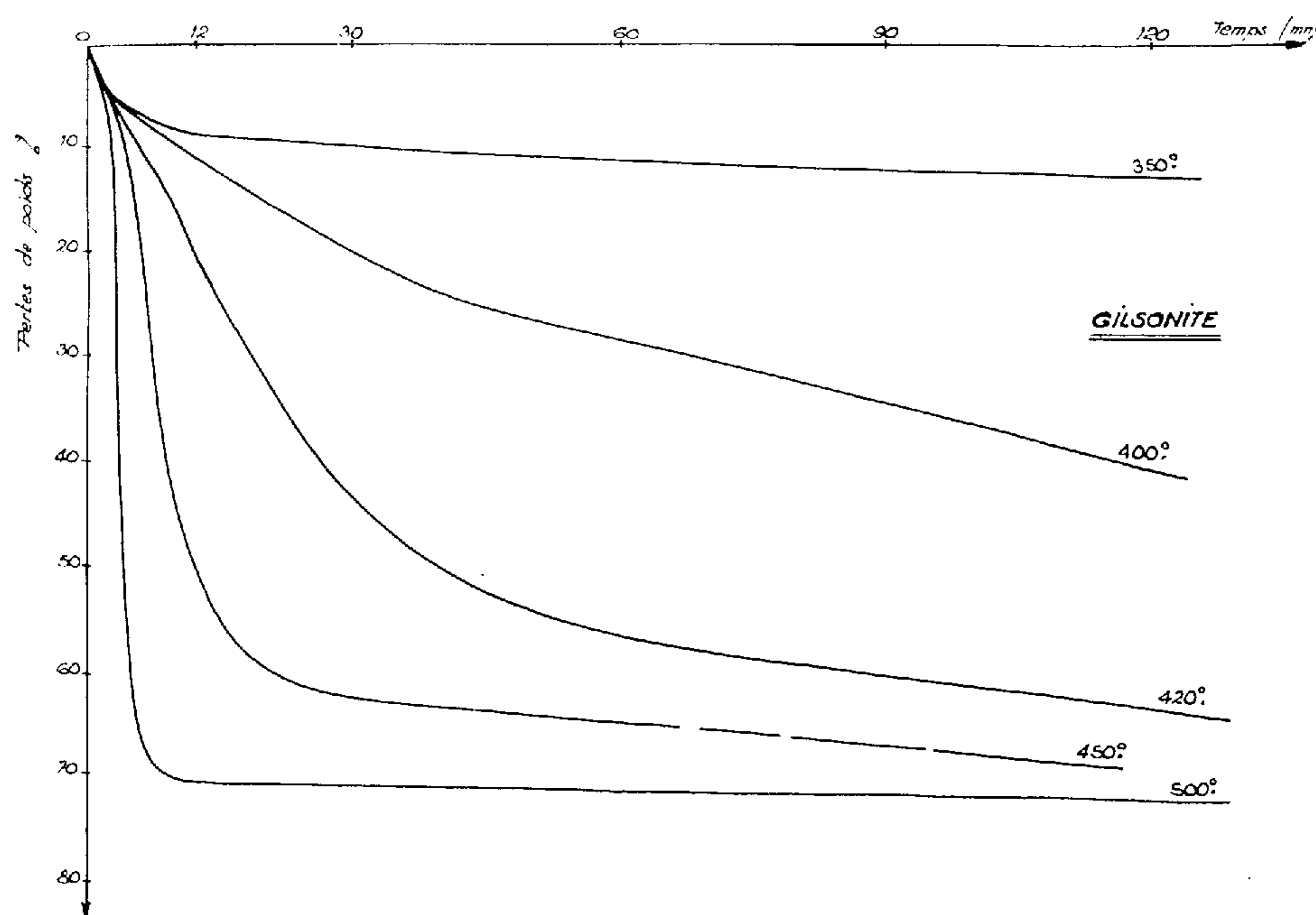



Fig. 2.

de la substance initiale; ces pertes correspondent au départ de chaînes courtes et aussi à celui de cycles naphténiques, voire aromatiques, dans le cas de Boscan, avec un rapport C/H de 7,0 à 7,4 pour les fractions volatiles; on observe alors un véritable morcellement des molécules de départ.

L'étude se poursuit par un examen plus systématique des produits de décomposition obtenus suivant la température et en cherchant à élucider la cinétique complexe de ce système de réactions.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) L. Jacqué, P. Gendrel et G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1061.

(2) G. Guiochon, *Chimie et Industrie*, 84, 1960, p. 734.

(3) *A. S. T. M. Standards on Petroleum Products and Lubricants*, Philadelphie, 1957, D-189-52 et D-524-525.

(4) C. von Kroger et R. Brucker, *Brennstoff Chem.*, 42, 1961, p. 245.

*(Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Craquage du cumène dans un réacteur différentiel enregistreur. Influence de la masse de catalyseur et du débit de réactif.* Note (*) de M. **Marcel Perrin**, transmise par M. Marcel Prettre.

La mise au point d'un réacteur différentiel enregistreur nous a permis de suivre aisément les différents facteurs qui interviennent dans la réaction de dégradation du cumène sur catalyseurs silice-alumine.

Nous avons réalisé un réacteur différentiel dans le but d'étudier, sur de faibles quantités de catalyseur, la réaction de décomposition en benzène et propène, du cumène exempt d'hydroperoxyde. Après condensation de l'excès de réactif et du benzène, il suffit de suivre la formation du propène pour caractériser l'activité du catalyseur.

Le réacteur est constitué par un tube en pyrex cylindrique de 25 mm de diamètre terminé par un rôdage femelle distant d'une dizaine de centimètres de l'entrée du four. Il est incliné de $10^{\circ}$ environ par rapport à l'horizontale et la partie extérieure est soigneusement calorifugée. Dans ce premier tube, vient s'ajuster, grâce à un rôdage mâle correspondant, une seconde pièce en pyrex composée longitudinalement de trois parties. Tout d'abord, une gouttière d'une longueur égale à celle de la partie calorifugée extérieure au four et dont la température est suffisante pour assurer la vaporisation du cumène; ensuite une partie hélicoïdale sur laquelle le réactif atteint progressivement la température de réaction; enfin se trouvant au milieu du four, une spatule horizontale de $2 \times 1$ cm qui supporte le catalyseur.

Une gaine de thermocouple solidaire du premier tube permet de contrôler la température, stabilisée à $\pm 1^{\circ}$ près par un régulateur Chevenard. Le débit de cumène est maintenu constant à l'aide d'un capillaire étalonné et les variations de ce paramètre sont obtenues par déplacement vertical de la réserve de réactif (*fig.* 1).

Le cumène non transformé et le benzène produit sont condensés et éliminés en permanence par siphonnage. Le gaz sortant du réacteur traverse un ballon préalablement rempli d'azote et c'est ce gaz inerte qui déplace l'eau du flacon de Mariotte, évitant ainsi la solubilisation du propène. L'eau recueillie caractérise, toutes corrections faites, l'activité de la masse de contact; elle s'écoule dans l'une des branches d'un manomètre, ce qui a pour effet de déplacer dans l'autre branche une colonne de mercure dans laquelle plonge un fil de platine de 4/100$^{e}$ de millimètre de diamètre.

Les déplacements du mercure entraînent la variation de la résistance électrique du fil de platine qui constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone. L'enregistrement du déséquilibre du pont permet après étalonnage d'obtenir en fonction du temps, l'inscription graphique du

pouvoir craquant du catalyseur étudié, donc de suivre l'évolution de son activité et dans certains cas sa durée de vie.

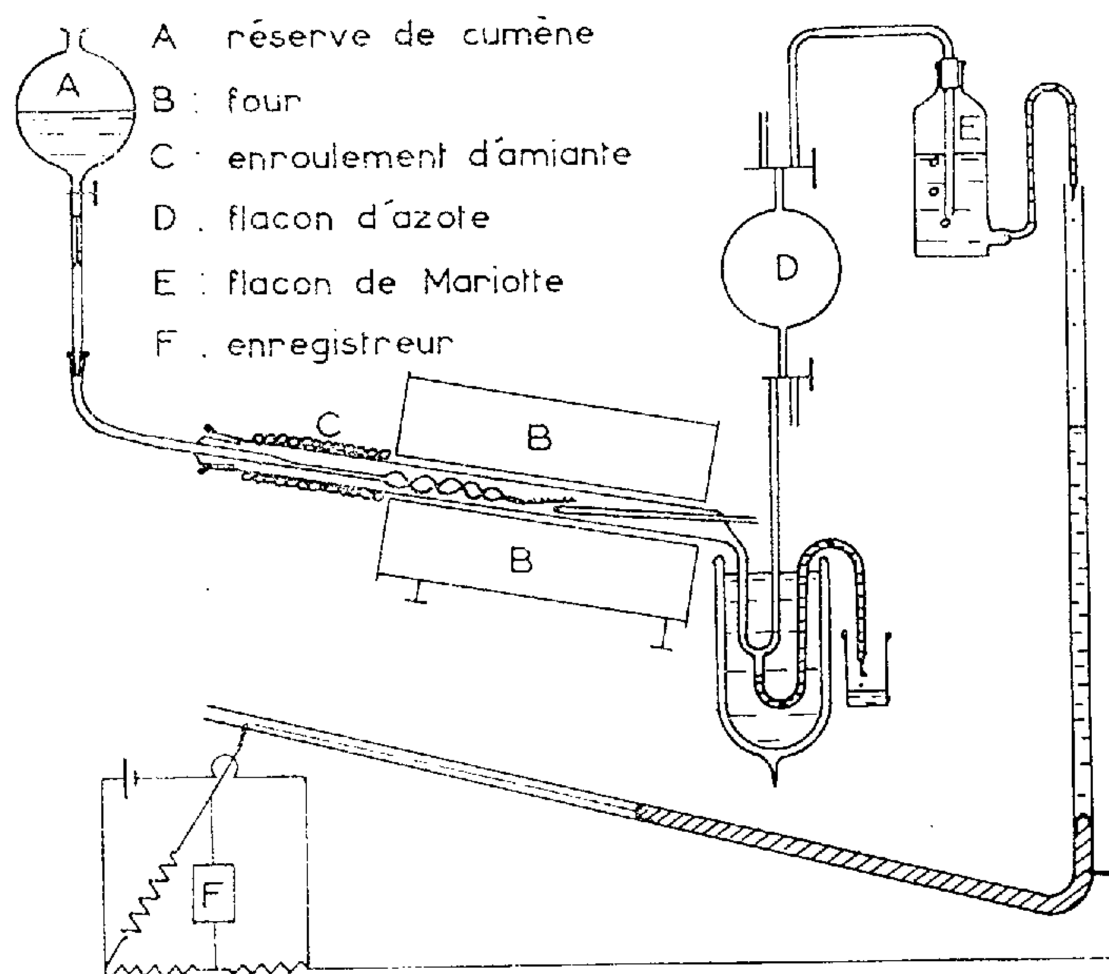



FIGURE I

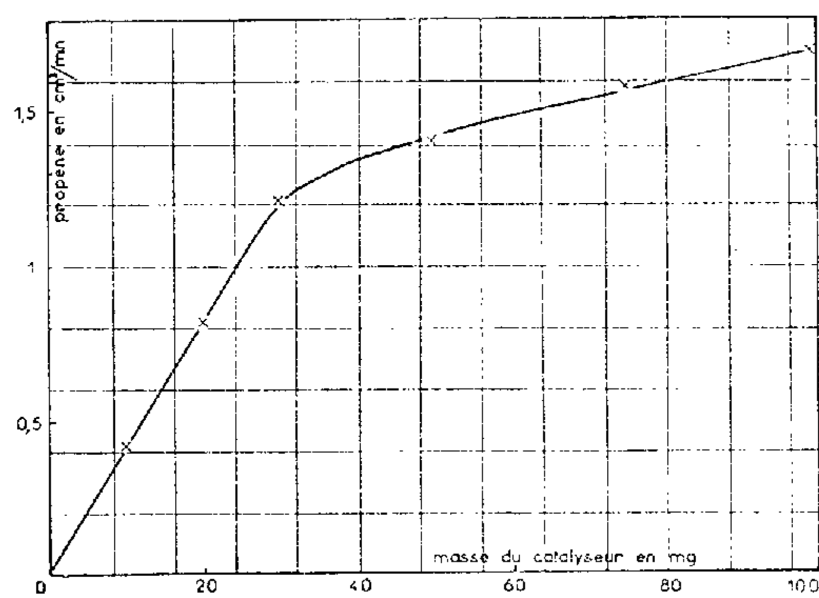



FIGURE II

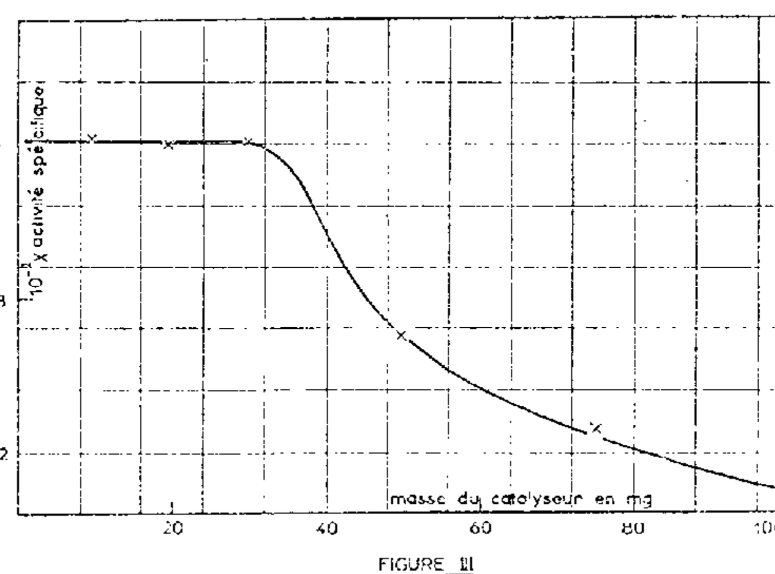



FIGURE III

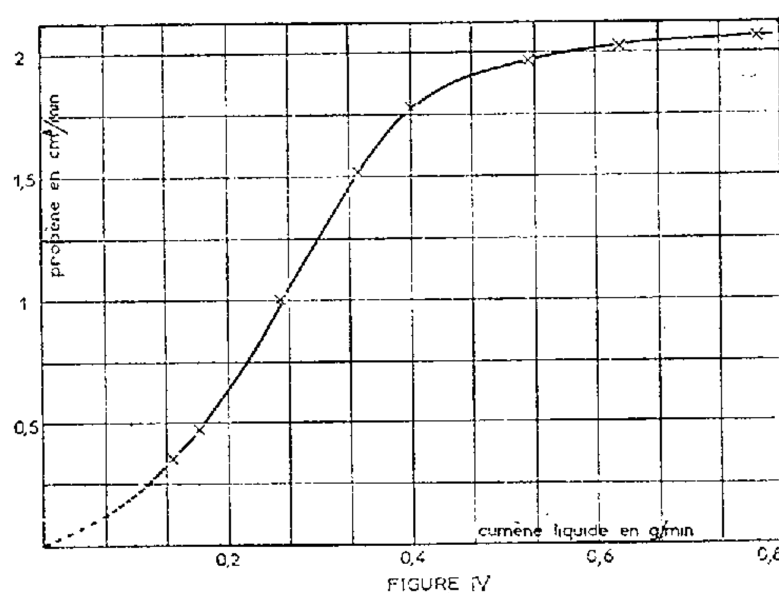



FIGURE IV

La comparaison des différents catalyseurs n'est évidemment possible que si les conditions expérimentales, débit du réactif et masse du solide,

sont soigneusement définies. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de ces deux paramètres.

Pour cela nous avons d'abord fait varier la quantité du catalyseur étudié (silice-alumine à 13 % d'alumine) et mesuré, pour un même débit, l'activité dégradante à 375°C. La courbe de la figure 2 donne en fonction du poids de catalyseur la quantité de propène formé en centimètres cubes par minute. On observe au début une bonne proportionnalité entre la masse de catalyseur et le volume de propène formé, mais au-delà de 30 mg cette proportionnalité n'est plus respectée à cause des phénomènes de diffusion dans l'épaisseur de la couche. Ceci nous permet de définir une masse critique pour une géométrie donnée de l'appareil. Si l'on remplace les quantités de propène formé pendant l'unité de temps par la même valeur ramenée au gramme de catalyseur (activité spécifique), on observe, après une partie horizontale, une décroissance asymptotique de cette valeur en fonction de la masse de catalyseur (*fig.* 3). Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par Germain et coll. ([1]) qui notent sur des oxydes de zinc une décroissance hyperbolique de l'activité spécifique en fonction de l'épaisseur de la couche catalytique.

Puis, pour une même masse de catalyseur, nous avons fait varier le débit de réactif. Les résultats sont représentés sur la figure 4. La courbe a l'allure générale de celles obtenues habituellement avec un réacteur différentiel. A l'origine, la partie pointillée de moindre pente correspond vraisemblablement à un empoisonnement rapide du catalyseur aux faibles débits. Nous avons en effet observé qu'un solide susceptible d'avoir normalement une vie de plusieurs heures avec un débit de cumène de 0,4 g/mn est aux 3/4 empoisonné par un séjour de quelques minutes dans une atmosphère confinée de réactif, c'est-à-dire en fait soumis à un débit nul.

Il résulte de ces différentes observations que, même en travaillant avec de faibles quantités de masse de contact, les conditions expérimentales propres à définir l'activité d'un catalyseur restent délicates à préciser. Les phénomènes de diffusion jouent un rôle important et leur influence peut être différente selon la granulation et la porosité des solides étudiés. Dans les meilleures conditions, il ne sera possible, après une stricte définition du mode opératoire, que de comparer des catalyseurs assez proches les uns des autres par leur composition chimique, leur structure et leur texture.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

([1]) J.-E. GERMAIN, B. GRAS, J.-P. BEAUFILS et L. PONSOLLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1172.

(*Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Origine des contraintes produisant la polygonisation du fer de zone fondue soumis à une oxydation à haute température. Importance de la pureté du métal sur ce phénomène.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une précédente Note [1], nous avions décrit des expériences mettant en évidence une déformation plastique importante accompagnée de polygonisation dans des feuilles minces de fer de zone fondue soumises à une oxydation à haute température. Nous montrons ici l'influence primordiale de la pureté du métal sur ce phénomène. Les contraintes responsables de cette polygonisation sont multiples : en premier lieu agissent des contraintes créées au cours même de l'oxydation, en second lieu les contraintes thermiques liées au refroidissement.

Nous avons effectué nos oxydations à 800 et 850°C dans des mélanges $H_2$-$H_2O$ dont le rapport des pressions partielles $pH_2O/pH_2$ était égal à 2,2. L'épaisseur des échantillons s'échelonnait de 5/100e à 60/100e de millimètre; les cristaux de fer sont suffisamment gros pour traverser toute l'éprouvette et pour permettre le contrôle de leur perfection par la méthode des taches de Laue focalisées à grande distance.

Nous avons utilisé du fer électrolytique préparé au Laboratoire [2] et du fer pur industriel. Nous donnons ci-dessous en $10^{-4}$ % la teneur en quelques impuretés de nos différents fers.

| Éléments dosés | C. | O. | Cl. | N. | Cu. | Mo. | W. | Mn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fer Armco | 250 | – | | – | 1000 | – | – | 250 |
| Fer électrolytique | 30 | 50 | 300 | 11 | 1,5 | 2 | 0,3 | 1 |
| Fer de zone fondue | 8 | 10 | 0,2 | 5 | 0,8 | 5 | 0,2 | 0,2 |

Après oxydation de ces fers moins purs que le fer de zone fondue nous n'avons jamais pu observer la polygonisation micrographiquement. Par contre, les taches de Laue se sont élargies indiquant une perturbation importante (*fig.* 1). Mais il faut des durées d'oxydation d'autant plus longues que le métal est plus impur pour obtenir un écrouissage notable des cristaux (*fig.* 2). Ceci est sans doute dû à une vitesse d'oxydation plus faible pour ces fers moins purs.

La déformation plastique en surface des grains est toujours visible bien que d'amplitude beaucoup plus petite, mais nous n'avons jamais pu obtenir le fluage des feuilles de fer Armco ou de fer électrolytique. Ceci est probablement en relation avec l'existence de ruptures dans l'oxyde, ruptures que nous n'avons jamais observées avec les éprouvettes de fer de haute pureté.

La comparaison de la pureté de nos fers purs laisse penser que la différence de comportement observée est due pour une grande part aux impuretés métalloïdiques. Nous avons donc éliminé en grande partie les impuretés métalloïdiques du fer électrolytique en lui faisant subir une fusion sous hydrogène. Nous avons retrouvé alors un comportement sensiblement

identique à celui du fer de zone fondue : les cristaux du métal présentent une déformation en surface et la polygonisation est visible. Il est même possible d'obtenir le fluage d'éprouvettes suffisamment minces.

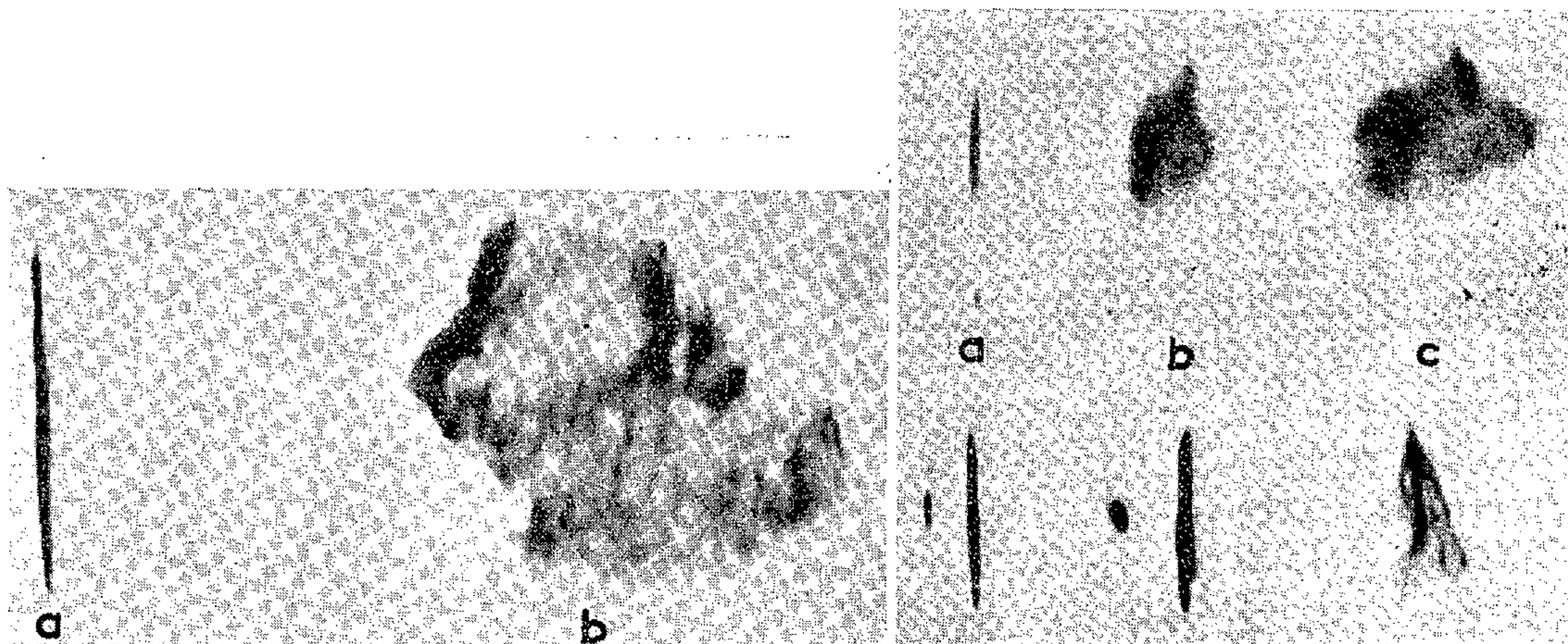



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Taches de Laue d'un cristal de fer Armco (tache 311).
*a*, avant oxydation;
*b*, après 1 h d'oxydation à 800°C, la désorientation est ici de l'ordre de 2°.

Fig. 2.
*En haut :* fer de zone fondue; *en bas :* fer Armco.
*a*, après 15 mn d'oxydation à 800°C;
*b*, après 30 mn d'oxydation à 800°C;
*c*, après 60 mn d'oxydation à 800°C.



Fig. 3. — Fer électrolytique fondu sous $H^2$ (oxydé 5 h à 850°C et trempé à l'eau) (G × 250). Des fissures apparaissent.

Afin de déterminer l'origine des contraintes responsables de cette polygonisation nous opérons de la façon suivante : des éprouvettes de fer de

zone fondue de 30/100e de millimètre d'épaisseur sont oxydées à 850°C dans des mélanges très oxydants. Les éprouvettes sont oxydées deux par deux, l'une d'entre elles est trempée à l'eau après oxydation alors que l'autre revient lentement à l'ambiante. Après 1 h d'oxydation, les éprouvettes, qu'elles soient trempées ou refroidies lentement, présentent un fluage accompagné de polygonisation. Les contraintes qui donnent ces sous-grains visibles après trempe apparaissent donc pendant l'oxydation. Cette déformation s'accroît avec la durée et la température d'oxydation. Nous avons alors cherché à retarder son apparition en opérant à 800°. Dans ces conditions, après 3 h d'oxydation, les éprouvettes trempées ne présentent ni fluage ni polygonisation. Par contre, des sous-grains sont visibles dans les échantillons trempés après 2 h de refroidissement lent. Il s'agit donc ici des contraintes dues à la différence des coefficients thermiques du métal et de l'oxyde. En nous basant sur la valeur de ces coefficients (3) nous avons calculé que dans certaines de nos expériences un allongement relatif de l'oxyde par rapport au métal de moins de 0,1 % suffit à faire apparaître la polygonisation. Dans le métal trempé la relaxation de ces contraintes thermiques peut créer des fissures (*fig.* 3). Dans le cas des fers moins purs, les dislocations produites à l'interface par l'ensemble de ces contraintes sont bloquées par les impuretés et la polygonisation n'apparaît pas.

*En conclusion*, le fluage accompagné de polygonisation qui apparaît dans du fer de zone fondue soumis à une oxydation à haute température est créé pendant cette oxydation. Les contraintes thermiques produisent également de la polygonisation si le refroidissement est suffisamment lent. Ces différents phénomènes n'apparaissent pas dans des fers moins purs.

(1) J. Maldy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 656.

(2) *Colloque sur les métaux de haute pureté*, Colloque octobre 1959, Publication C. N. R. S., p. 161; J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955.

(3) R. F. Tylecote, *J. Iron and Steel Inst.*, 196, octobre 1960, p. 135.

*(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)*

*Remarque au sujet de la Note précédente*,
par M. **Georges Chaudron**.

Le travail de J. Maldy sur la polygonisation du fer de zone fondue soumis à une oxydation à haute température apporte un complément important à l'étude de R. Sifferlen (1) sur la structure de l'interface métal-oxyde.

Grâce à l'emploi de ces fers très purs, le phénomène de la création de défauts à l'interface a pu être révélé par micrographie optique, alors qu'il était totalement masqué par la présence des impuretés au cours de l'oxydation des métaux de pureté courante.

Les impuretés interviennent donc de deux manières pour modifier la structure de l'interface :

1° en créant des hétérogénéités de composition dans le métal au voisinage de l'interface;

2° en empêchant l'arrangement des défauts de structure créés à l'interface par le processus même de l'oxydation.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) R. SIFFERLEN, *Rapport au Colloque* (Paris 1959) *sur les nouvelles propriétés des métaux de très haute pureté*, Publ. C. N. R. S., Paris, 1960, p. 263.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la solubilité du carbone dans l'austénite par diffractométrie de rayons X.* Note (*) de MM. **Paul Gendrel**, **Charles Crussard** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Georges Chaudron.

La limite de solubilité maximale du carbone dans l'austénite à 1000°C et l'influence de l'oxygène sur cette limite sont étudiées à partir de la mesure du paramètre cristallin de la maille de la solution solide. Les résultats confirment ceux antérieurement obtenus par une méthode thermogravimétrique.

Dans une précédente étude, nous avions pu montrer que la solubilité du carbone dans l'austénite était liée au degré de pureté de l'alliage [1]. Nos résultats, obtenus à partir de la cinétique des réactions dans le système Fe-C-$CH_4$-$H_2$, précisaient en particulier que la courbe de solubilité maximale relative à un alliage dont la concentration en oxygène est de $20.10^{-6}$, est voisine de la courbe *a* (*fig.* 1). Par contre, la frontière correspondant à ce même fer initial chargé à $650.10^{-6}$ d'oxygène se confond sensiblement avec celle obtenue dans le cas de fers techniques courants, voisins de la courbe *b* (*fig.* 1).

A 1 000°C, les limites de solubilité du carbone ainsi obtenues étaient sensiblement de 1 % (fer pur, à $20.10^{-6}$ d'oxygène) et 1,5 % (fer-oxygène à $650.10^{-6}$). Nous pensons que le premier cas correspond à l'équilibre stable austénite-graphite, alors que le second correspondrait, soit au même équilibre déplacé par l'oxygène, soit à un équilibre austénite-cémentite, la formation de graphite étant inhibée par la présence d'oxygène.

Pour examiner ce point plus en détail, nous avons mesuré le paramètre cristallin de l'austénite, en fonction du taux de carbone.

Notre technique consiste à recuire d'abord l'échantillon à 1 060° sous courant d'hydrogène purifié (concentration en volume des impuretés, en millionièmes : $O_2 < 25$, $H_2O < 30$, $CO_2 \leq 25$, $CO < 50$). On le carbure ensuite à la teneur voulue en ajoutant 2 vol % de méthane au courant d'hydrogène. La température est ramenée à 1 000°C et l'éprouvette maintenue 24 h pour homogénéisation, sous atmosphère neutre, puis trempée au gallium à 100°C. L'échantillon est ensuite décapé superficiellement par attaque au bain fluonitrique, avant son examen aux rayons X. On effectue enfin un dosage du carbone par mesure de pertes de poids au cours d'une décarburation dans l'hydrogène humide, puis sec; dans ces conditions, l'erreur relative ne dépasse pas $3.10^{-3}$.

Les échantillons trempés sont constitués d'un mélange de martensite et d'austénite. Les raies de la martensite sont floues, mais celles de l'austénite assez nettes pour permettre la mesure de l'arête *a* de la maille cubique faces centrées correspondante, à l'aide d'un diffractomètre à compteur, utilisant la raie $K_\alpha$ du fer, obtenue grâce à un monochromateur à cristal courbe. Le détecteur est un compteur semi-proportionnel permettant le

balayage continu de deux raies symétriques du diagramme en retour, ce qui élimine la correction du zéro du goniomètre. Celui-ci a un rayon de 250 mm et la position des maximums peut être repérée dans les cas les moins favorables à $\pm 2.10^{-2}$ degrés ($\theta$) près. Ceci donne sur $a$ une précision absolue de l'ordre de $5.10^{-4}$ Å et de $8.10^{-4}$ Å respectivement pour les mesures à partir des plans (222) et (311).

La figure 2 rassemble les résultats obtenus pour les deux alliages précités. Ils concordent bien avec ceux de la figure 1. En effet, pour le fer à $650.10^{-6}$ d'oxygène, l'alignement des points (²) jusqu'à 1,45 % montre que cette quantité de carbone est à l'état de solution solide à 1 000°. Pour des échantillons saturés dans des atmosphères plus carburantes, et contenant plus de 1,5 % C, les raies de graphite deviennent visibles, ce qui situe entre ces deux valeurs la limite de solubilité du carbone en équilibre avec le graphite.

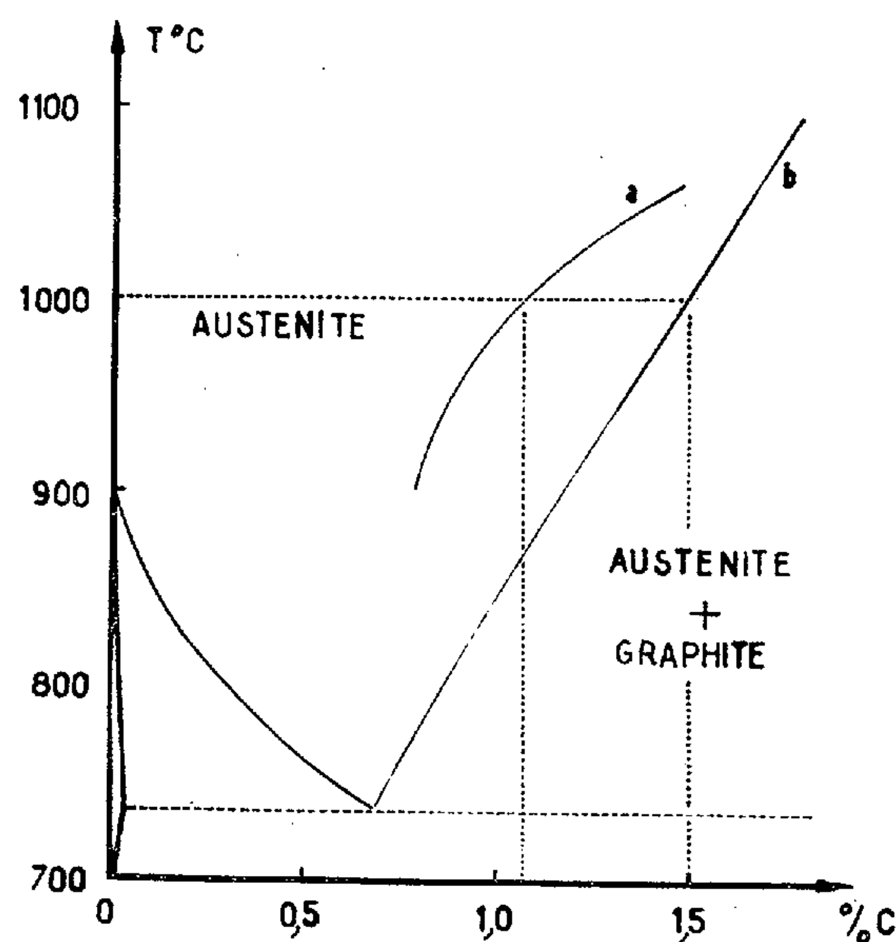



Fig. 1.

Dans le cas de l'austénite à $20.10^{-6}$ d'oxygène, l'équilibre de la solution solide avec le carbone libre apparaît dès 1 % et se trouve marqué entre 1 et 1,4 % C par la constance du paramètre du solvant. Ce carbone libre se trouve bien à l'état de graphite, car au-dessus de 1,1 % C, on identifie la raie (002) de ce corps hexagonal; l'étude du profil de cette raie montre que la dimension des particules suivant la direction [002] est supérieure à 2 000 Å. Le microscope métallographique permet de soupçonner la présence de ces nodules; mais le doute ici n'est pas surprenant puisque le pouvoir de résolution est voisin de 4 000 Å.

Pour les échantillons contenant 1,4 à 1,5 % C la maille diminue lorsqu'on prolonge le temps de maintien à l'équilibre : le paramètre $a$ d'un échantillon

titrant 1,495 % C est de 3,6096 Å ($\pm$ 5.10$^{-4}$ Å) après un séjour de 72 h, contre 3,6135 Å ($\pm$ 5.10$^{-4}$ Å) après 48 h (on a vérifié qu'il n'y avait pas perte de carbone). Cette observation suggère la présence, dans ces échantillons, d'une phase métastable du carbone qui germerait beaucoup plus facilement que le graphite et se formerait donc, au cours du refroidissement à 1 000°C, dans les sites de germination possible. Ceci empêcherait au moins momentanément la précipitation complète du graphite tant qu'on ne prolonge pas trop le maintien à 1 000°.

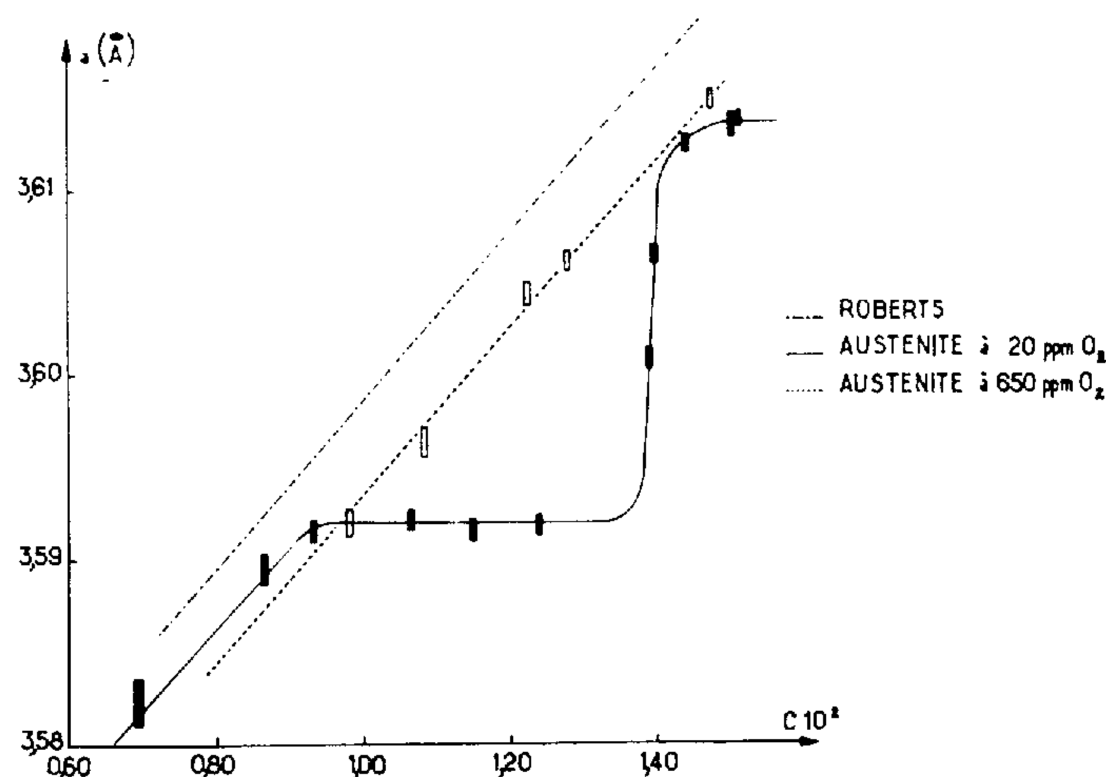



Fig. 2.

Que serait cette phase métastable ? On peut penser, soit à la cémentite elle-même, soit à un composé d'insertion de l'oxygène dans le graphite.

Nous avons l'intention d'examiner ce point plus en détail et de confronter ces résultats avec ceux qu'on pourrait observer avec un fer de zone fondue.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) P. GENDREL et L. JACQUE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 596.

(2) Nous avons, par comparaison, porté sur la même figure la courbe représentative de la loi de Vegard ($a$ [Å] = 3,555 + 0,0441 × [% C]), établie par Roberts (3) à partir des données expérimentales d'un certain nombre d'auteurs, en général assez peu préoccupés, nous semble-t-il, par la présence d'oxygène dans les alliages qu'ils utilisent.

(3) C. S. ROBERTS, *Trans. A. I. M. E.*, 1953, p. 197-203.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence d'une température critique pour l'évolution de la sous-structure de polygonisation de l'aluminium.* Note de MM. **Pierre Lesbats** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous nous proposons de compléter par cette Note nos précédents résultats relatifs à l'évolution de l'état polygonisé qui se produit au cours de traitements thermiques répétés entre deux températures ([1]). Nos expériences ont été réalisées sur des monocristaux d'aluminium de différents degrés de pureté; des diagrammes de rayons X obtenus par la technique de focalisation à grande distance de Guinier et Tennevin ([2]) permettent d'apprécier l'état de la structure polygonisée après un nombre déterminé de traitements thermiques.

Nous nous sommes rendus compte que la température maximale du cycle thermique est une caractéristique essentielle de l'évolution de l'état polygonisé car d'elle dépend l'existence même du phénomène. En effet, des cycles réalisés en dessous d'une certaine température laissent la sous-structure identique à elle-même : nous appellerons « température critique d'évolution de l'état polygonisé » la température au-dessous de laquelle les rayons X ne détectent aucune modification de la sous-structure (*fig.* 1).

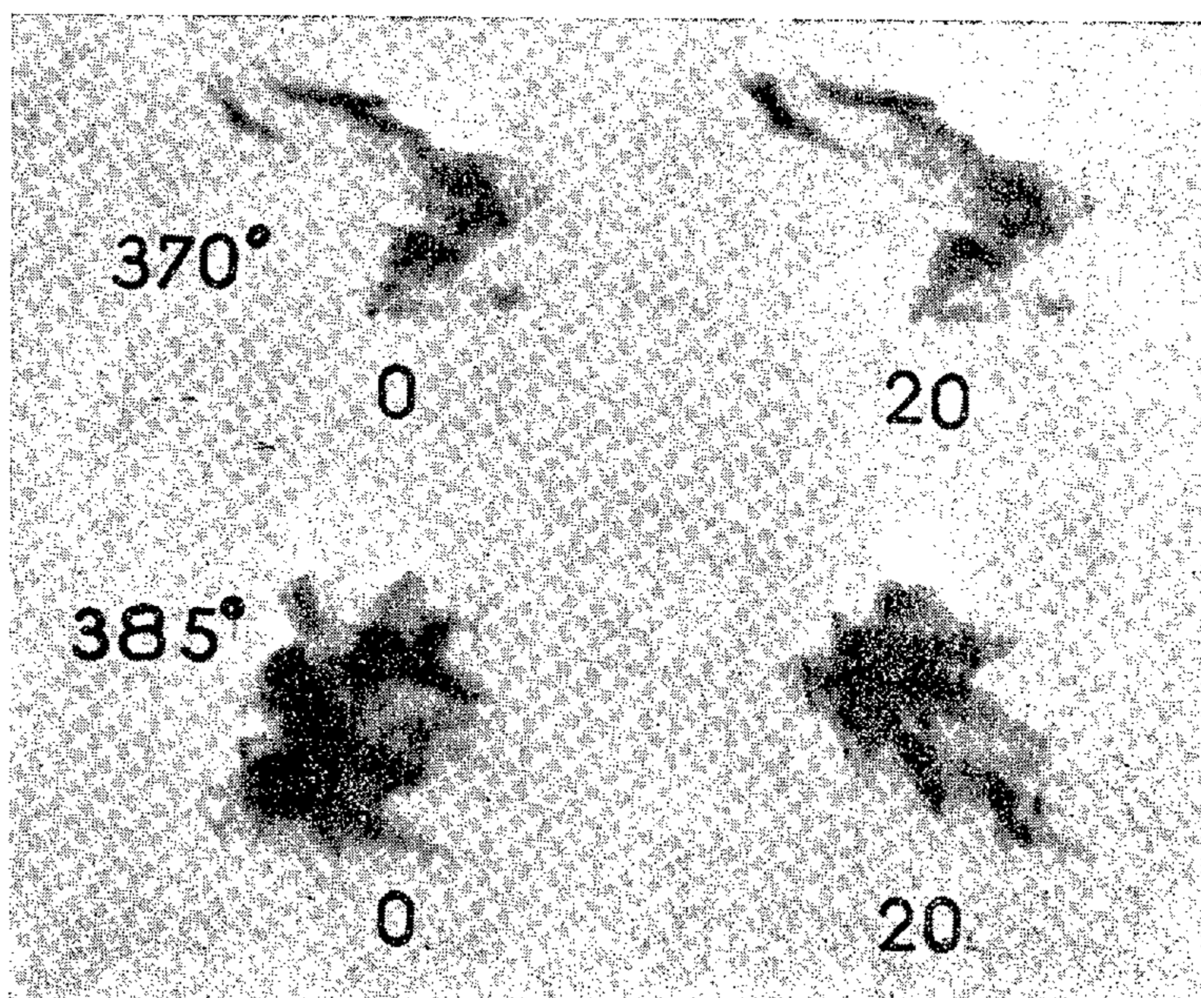



Fig. 1. — Diagrammes de Guinier et Tennevin relatifs à deux monocristaux d'aluminium 99,995 %. Les taches marquées o correspondent à l'état polygonisé initial et celles marquées 20 à l'état du même cristal après 20 cycles dont les températures maximales étaient de 370° (*en haut*) et 385°C (*en bas*).

De plus cette température critique dépend fortement de la pureté : le tableau suivant donne les valeurs de la température critique pour trois types d'aluminium.

| Nature de l'aluminium. | Concentration en impuretés (× 10⁶). | Température critique (°C). |
|---|---|---|
| 99,7 % | 3 000 | 420 |
| 99,995 % | 50 | 375 |
| 99,9994 % (Al de zone fondue) | 6 | 270 |

Pour préciser le rôle de la température maximale de traitement thermique, nous avons réalisé l'expérience suivante : un échantillon polygonisé d'aluminium 99,995 % subit des cycles à 385°C, c'est-à-dire à une température légèrement supérieure à la température critique; son évolution, assez rapide au cours des premiers cycles, se ralentit rapidement et s'arrête presque complètement après 60 cycles; si on lui fait subir ensuite 20 cycles à 600° on constate alors une évolution rapide (*fig.* 2).

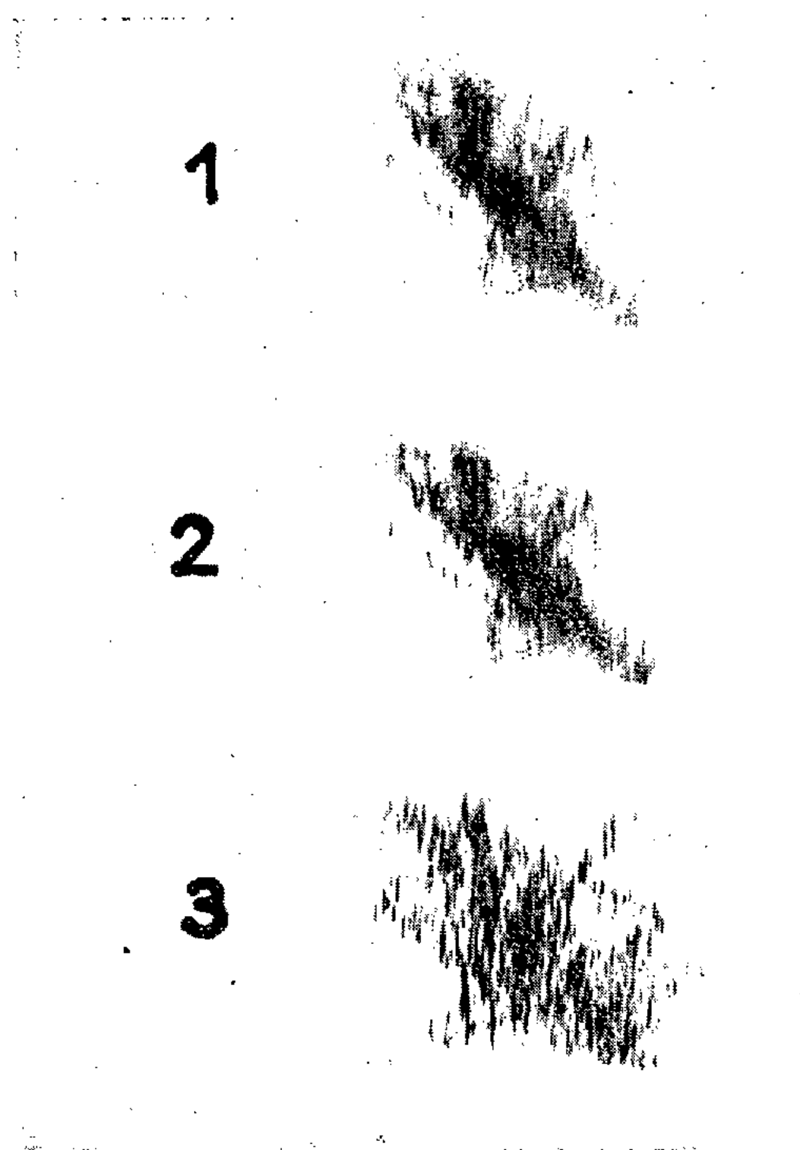



Fig. 2. — Diagrammes de Guinier et Tennevin relatifs à un monocristal d'aluminium 99,995 % polygonisé : 1, après 40 cycles à 385°C; 2, après 60 cycles à 385°C; 3, après 20 cycles supplémentaires à 600°C.

*En conclusion*, ces expériences montrent le rôle déterminant de la température maximale du cycle thermique et établissent l'existence d'une « température critique d'évolution de l'état polygonisé » qui dépend fortement de la pureté de l'aluminium.

(¹) P. LESBATS et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4154.
(²) A. GUINIER et G. TENNEVIN, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Adsorption, diffusion et désorption de l'hydrogène dans le fer et les aciers extra-doux.* Note (*) de MM. **Henri Veysseyre**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Albert Portevin.

Détermination du coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans un acier extra-doux, à 25°, au moyen des courbes représentant les quantités de gaz ayant traversé des tubes, de diverses épaisseurs calibrées, en fonction du temps. Une méthode, permettant d'être sûr de la constance de la concentration en hydrogène à la surface extérieure du tube, a été mise au point et a permis d'obtenir $27.10^{-7}$ cm²/s $< D_{25°} < 30.10^{-7}$ cm²/s.

L'hydrogène diffuse dans le fer et les aciers extra-doux suivant un mode intersticiel excluant donc, aux températures moyennes, la nécessité d'une diffusion mutuelle. Dans de telles conditions, il est possible, à partir de la première équation de Fick ([1]), de définir un coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans le fer tel que

$$Q = -D\frac{\partial c}{\partial n}, \qquad (1)$$

relation dans laquelle : Q représente la quantité de gaz traversant normalement, pendant 1 s, 1 cm² de la surface équiconcentration de valeur $c$ (exprimée en centimètres cubes d'hydrogène par centimètre cube de métal). et $n$, la coordonnée d'espace suivant la normale à la surface considérée.

De nombreux auteurs ont, à l'ambiante, déterminé la valeur D en supposant celle-ci indépendante de la concentration; c'est ainsi que Barrer trouve $D = 0{,}1.10^{-7}$ cm²/s tandis que Frank, Swets et Fry ontiennent $50.10^{-7}$ cm²/s.

L'objet de la présente Note réside dans l'explication de la divergence de ces résultats et la recherche d'une méthode précise de détermination du coefficient de diffusion.

Nous avons étudié la diffusion de l'hydrogène, produit par électrolyse d'une solution normale d'acide chlorhydrique, au travers de la paroi latérale d'un tube (*fig.* 1). Celui-ci, en acier extra-doux (C = 0,08 %; P = 0,02 %; S = 0,02 %; Mn = 0,35 %; Si = 0,29 %), recuit sous vide pendant 1 h à 900°, puis poli électrolytiquement, servait de cathode. L'anode était constituée par du graphite spectroscopiquement pur, la température de l'électrolyte étant régulée à 25 ± 02°. La pression à l'intétieur du tube est maintenue à une valeur de $10^{-4}$ mm Hg par l'intermédiaire d'une pompe à vapeur de mercure qui collecte le gaz dans un ballon en verre d'une capacité de 10 l. Il est alors possible de repérer et de mesurer la pression d'hydrogène respectivement à l'aide d'une jauge de Pirani et d'une jauge de Mac Léod; on en déduit aisément le volume V ($t$) d'hydrogène ayant diffusé au temps $t$ :

$$(2)\quad V(t) = 2\pi b L \int_0^t D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=b} dt, \quad \text{avec} \quad (3)\quad \frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c,$$

D étant supposé indépendant de la concentration.

La condition initiale étant $c = 0$ pour $t = 0$, quel que soit $r$ et les conditions aux limites :

$$\left.\begin{array}{lll} c = 0 & \text{pour} & r = b \\ c = c_0 & \text{pour} & r = a \end{array}\right\} \text{quel que soit } t > 0,$$

l'intégration donne alors :

$$(4) \qquad c = c_0 \frac{\operatorname{Log}\left(\frac{r}{b}\right)}{\operatorname{Log}\left(\frac{a}{b}\right)} + \pi c_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0^2(b\alpha_n)\, U_0(r\alpha_n)}{J_0^2(a\alpha_n) - J_0^2(b\alpha_n)} \exp(-D\alpha_n^2 t),$$

où

$$U_0(r\alpha_n) = J_0(r\alpha_n)\, Y_0(a\alpha_n) - J_0(a\alpha_n)\, Y_0(r\alpha_n),$$

$J_0$ et $Y_0$ étant les fonctions de Bessel de première et deuxième sortes et d'ordre zéro. $\alpha$ n'étant la $n^{\text{ième}}$ racine positive de $U_0(b\alpha_n) = 0$.

En reportant (4) dans (2), nous avons obtenu

$$(5) \quad V(t) = \frac{\pi L c_0}{3 \operatorname{Log} \frac{a}{b}} \left[ 6 D t - (a-b)^2 + 12 \operatorname{Log} \frac{a}{b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2} \frac{J_0(a\alpha_n)\, J_0(b\alpha_n)}{J_0^2(a\alpha_n) - J_0^2(b\alpha_n)} \exp(-D\alpha_n^2 t) \right].$$

Cette fonction est représentée par la courbe de la figure 2.

L'asymptote

$$(6) \qquad W(t) = \frac{\pi L c_0}{3 \operatorname{Log} \frac{a}{b}} [6 D t - (a-b)^2]$$

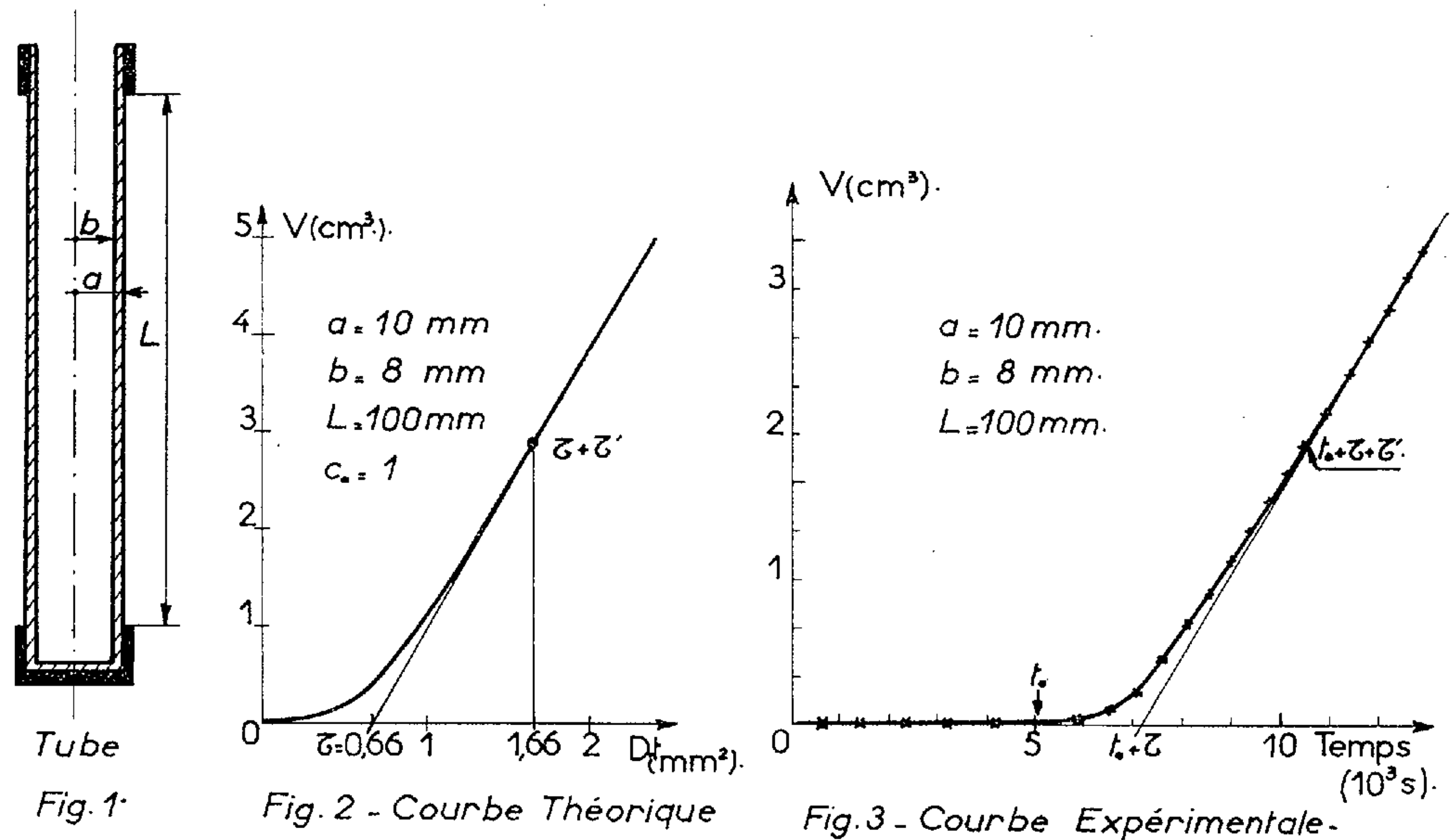
coupe l'axe des $t$ au point : (7) $\tau = e^2/6D$, avec $e = a - b$.

La détermination expérimentale de la courbe représentant le volume de gaz diffusé en fonction du temps et de son asymptote permet donc théoriquement de calculer D. Or, la comparaison des premières courbes expérimentales et des courbes théoriques obtenues grâce à un ordinateur électronique, s'est avérée décevante. En effet, si nous désignons par $\tau + \tau'$ l'abscisse du point pour lequel $(V - W)/W = 0{,}01$, nous obtenons $\tau/\tau' = 2/3$ pour les courbes théoriques alors que les courbes expérimentales donnent $1{,}2 < \tau/\tau' < 3$.

De plus, le temps $\tau$ varie assez sensiblement d'une expérience à l'autre pour des conditions apparemment identiques. Il est également très affecté par l'agitation du bain d'électrolyse alors que des variations notables de l'épaisseur $e$ n'entraînent pas les modifications attendues. De ces faits, nous avons déduit que la concentration à la surface extérieure du tube ne doit pas s'établir instantanément, ce qui entraîne une erreur importante sur l'évaluation de D. L'étude des facteurs expérimentaux nous a permis de mettre en évidence les rôles de la densité du courant d'électrolyse, de l'agitation du bain et de l'éventuelle altération de la surface par des traces de la paraffine utilisée pour délimiter correctement la longueur L du tube. Il nous semble, d'ailleurs, que, dans ces causes d'erreurs, on puisse trouver

une explication valable des coefficients de diffusion trop faibles et dispersés donnés dans la littérature.

Ces expériences préliminaires nous ont permis de définir une technique expérimentale donnant $\tau$ de façon précise. Au début d'un essai, le courant d'électrolyse est faible et l'agitation forte; pendant un temps $t_0$ compris entre une heure et deux heures, on peut constater que la quantité d'hydro-




Tube
Fig. 1

Fig. 2 - Courbe Théorique

Fig. 3 - Courbe Expérimentale

gène qui traverse le tube est négligeable. Cette opération a pour but de préparer la surface. Au bout de ce temps, on porte le courant d'électrolyse à la valeur choisie et l'on supprime l'agitation, l'hydrogène diffuse au travers du tube et la courbe expérimentale coïncide avec la courbe théorique, en particulier $\tau/\tau' \# 2/3$ (Tableau I).

Tableau I.

*Coefficients de diffusion à 25°.*

| Épaisseur. | $\tau_{sec}$. | $\tau'_{sec}$. | $\frac{\tau}{\tau'}$. | D ($10^{-7}$ cm²/s). |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 600 | 840 | 0,71 | 27,8 |
| 1,5 | 1 300 | 2 100 | 0,62 | 29,5 |
| 2 | 2 340 | 3 600 | 0,65 | 28,5 |
| 3 | 5 500 | 8 000 | 0,69 | 27,3 |

De l'ensemble des résultats on peut alors conclure que :

1° notre hypothèse de la constante du coefficient de diffusion D est vérifiée;

2° D est tel que $27.10^{-7}$ cm²/s $< D_{25} < 30.10^{-7}$ cm²/s.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(*Centre de Recherches de Physique des métaux*, 1, *rue Montgolfier*.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Caractérisation spectrophotométrique des mélanges de p-oligophénylènes.* Note (*) de MM. **Marcel Jozefowicz** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

La caractérisation des produits *p*-oligophényléniques de la réaction du bromure de cobalt sur les dérivés organodilithiens du benzène et du diphényle ([1]) est impossible par les voies classiques de l'analyse immédiate et élémentaire, du fait de l'insolubilité totale et de la faible réactivité de ces produits. La recherche de méthodes d'analyse efficaces est conditionnée par la nécessité d'opérer sur ces produits à l'état solide.

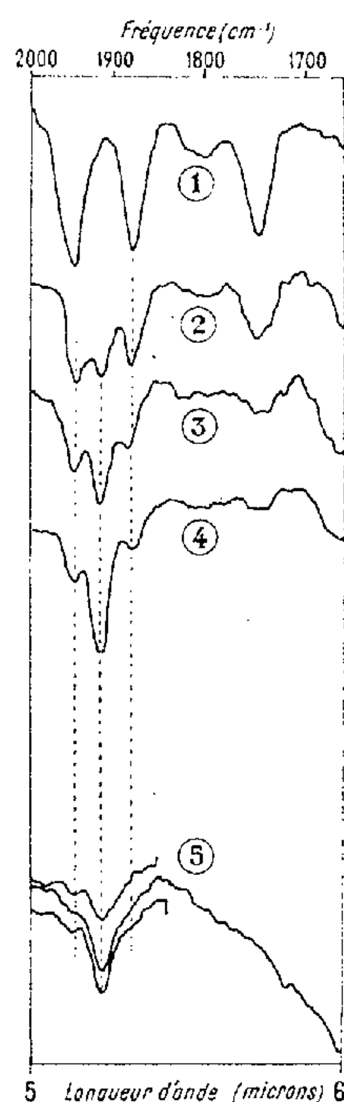
Des études spectrophotométriques infrarouge ([2]) et ultraviolette ([3]) de produits oligophényléniques solubles et fusibles ont été publiées antérieurement. Nous avons tenté d'utiliser ces méthodes pour identifier des termes de degré de polymérisation supérieur à 6, en extrapolant les résultats obtenus par une étude préalable des termes inférieurs de la série à l'état solide. Les incertitudes dues à l'extrapolation pourront être partiellement levées par suite de la convergence des résultats obtenus.

Dans l'infrarouge, l'utilisation de milieux dispersifs, tels que l'hexachlorobutadiène et la vaseline, dans la technique classique de relevé des spectres de poudres, nous a permis de couvrir la totalité du domaine de 2 à 15 μ. D'autre part, nous avons pu déterminer le spectre d'absorption ultraviolet de produits solides par des mesures de la réflexion diffuse d'échantillons dispersés dans des produits inactifs ([4]).

Dans l'infrarouge trois régions spectrales sont caractéristiques de la structure *p*-oligophénylénique : les spectres des *p*-ter, *p*-quater et *p*-sexiphényle sont presque superposables dans la région de 6 à 7,5 μ, qui devra donc être retrouvée identique pour les termes supérieurs. Au contraire, la région de 5 à 6 μ permet (*fig.* 1) de doser séparément les noyaux mono et *p*-disubstitués ([5]) par l'examen de la variation de l'intensité relative des bandes de 5,13 et 5,32 μ d'une part, et de 5,23 μ d'autre part. Il sera donc en principe possible de déterminer approximativement la masse moléculaire moyenne en nombre d'un mélange polymoléculaire. Une confirmation de ce résultat peut être obtenue par l'étude comparée des spectres dans la région de 10 à 15 μ, et en particulier par l'examen du déplacement des bandes situées entre 13 et 13,7 μ d'une part et 11 et 13 μ de l'autre (*fig.* 2); la position de ces bandes apparaît en effet liée au nombre des noyaux constitutifs de la chaîne.

En outre, l'examen de la zone encadrant 3 μ permet de conclure à la présence éventuelle d'extrémités de chaînes hydroxylées. Leur concentration peut être estimée par comparaison avec le spectre d'un étalon constitué d'un mélange connu de *p*-hydroxybiphényle et de *p*-quaterphényle.

Les études de spectrophotométrie ultraviolette ont été effectuées, sur des pastilles d'environ 2 mm d'épaisseur formées par compression à 100 kg/cm² d'échantillons des poudres polyphényléniques diluées dans la



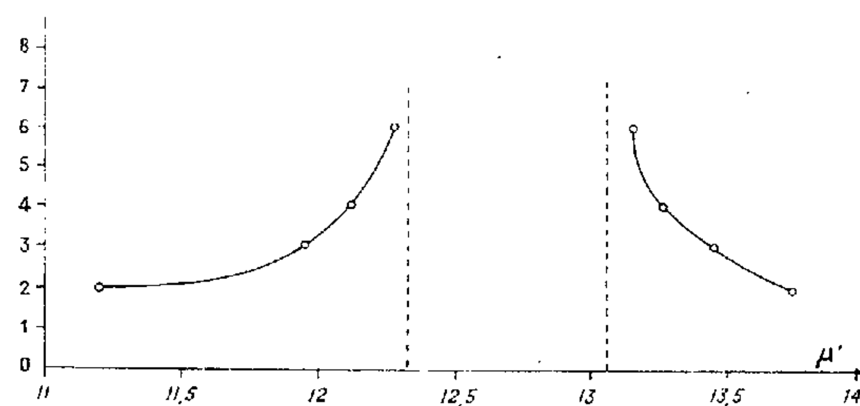




Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres infrarouges dans la région de 5 à 6 μ : (1) diphényle; (2) *p*-terphényle; (3) *p*-quaterphényle; (4) *p*-sexiphényle; (5) produit inconnu.

Fig. 2. — Évolution de la position des maximums des bandes situées entre 11 et 13,7 μ en fonction du nombre de noyaux dans la chaîne oligophénylénique.

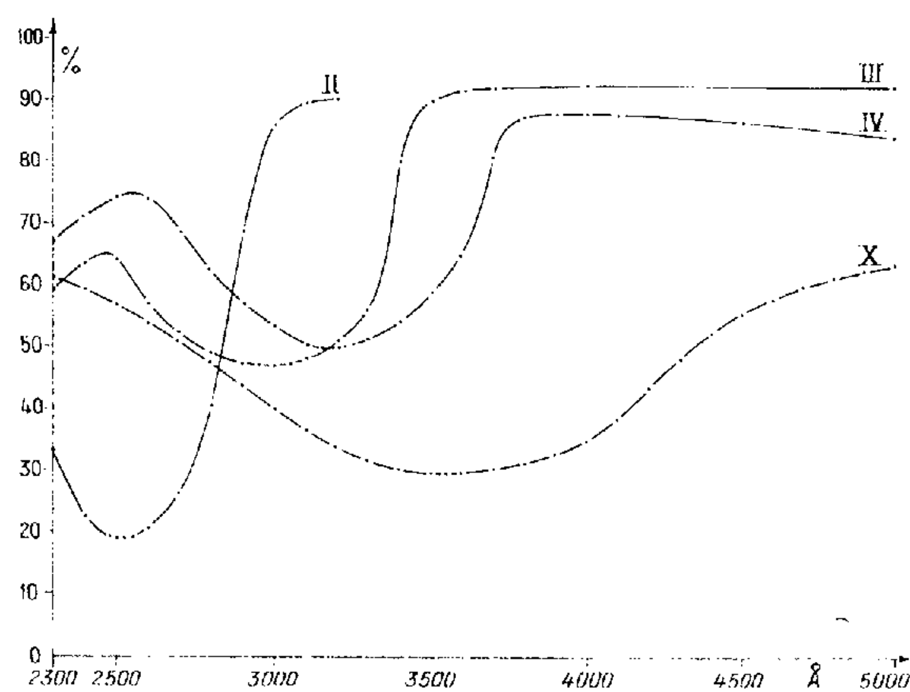



Fig. 3. — Spectres ultraviolets : II, diphényle; III, *p*-terphényle; IV, *p*-quaterphényle; X, produit inconnu.

magnésie. En vue d'explorer qualitativement la validité de la méthode, les spectres du rubrène et du naphtacène ont été tracés, et ont conduit à des profils comparables à ceux publiés antérieurement (6). Du point de

vue quantitatif une étude effectuée sur le *p*-terphényle a montré que l'obtention d'absorptions notables correspondait, pour notre appareillage, à des concentrations pondérales dans la magnésie voisines de $10^{-2}$, situées dans un domaine où aucune relation précise n'a pu être établie entre concentrations et facteurs de réflexion.

Les spectres ultraviolets des di, *p*-ter, et *p*-quaterphényle ont été relevés (*fig.* 3). Ils ne comportent qu'une seule bande dont les sommets sont situés respectivement à 2 500, 3 000 et 3 200 Å et les fronts à 2 900, 3 400 et 3 700 Å. La comparaison de ces résultats avec ceux qui furent obtenus à partir de solutions ([3]) permet de constater que les maximums d'absorption des *p*-ter et *p*-quaterphényle sont déplacés à l'état solide d'environ 300 Å vers le visible, alors que celui du diphényle reste sensiblement dans la même position. Il en résulte, en particulier, qu'à l'état solide, l'évolution vers une valeur asymptotique doit être plus rapide que dans le cas des solutions. L'étude des termes inférieurs permet cependant de fixer approximativement par extrapolation, un degré de conjugaison moyen pour un mélange de ces produits pour les termes d'ordre supérieur à 6.

Ces méthodes ont pu être appliquées à divers produits oligophényléniques : sexiphényle que nous devons à M. Kazuo Saito ([7]), produits de pyrolyse de *p*-terphényle ([8]), et produits de la réaction du bromure de cobalt sur le *p*-phénylène dilithium et le 4.4'-diphényle dilithium. Une concordance satisfaisante a été observée entre les diverses informations obtenues quant à la nature et à la masse moléculaire des produits analysés.

Ainsi, l'étude d'un produit résultant de la réaction du bromure de cobalt sur le *p*-phénylène dilithium (*fig.* 1, 2 et 3) permet de conclure que le spectre infrarouge dans la région de 6 à 7,5 μ est conforme aux prévisions; la région de 5 à 6 μ de ce spectre permet de calculer une valeur approchée supérieure à 550 de la masse moléculaire moyenne en nombre du mélange ([1]); la position des bandes dans la région de 12 à 15 μ confirme ce résultat. La présence à 3 550 Å du maximum de la bande d'absorption du spectre ultraviolet est également compatible avec cette estimation, bien qu'un maximum secondaire, dont l'attribution n'a pas été possible, apparaisse pour des longueurs d'onde beaucoup plus grandes.

(1) JOSEFOWICZ et BUVET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1801.
(2) CANNON et SUTHERLAND, *Spectrochim. Acta*, 4, 1951, p. 373; COLICHMAN et coll., *Anal. Chim. Acta*, 16, 1957, p. 250.
(3) GILLAM et HEY, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1170.
(4) KORTUM et coll., *Angew. Chem.*, 67, 1958, p. 694; *Z. Naturforsch.*, 11 *a*, 1956, p. 1018; *Ann.*, 632, 1960, p. 104; KUBELKA, *J. Opt. Soc. Amer.*, 38, 1948, p. 448.
(5) YOUNG, DU VALL et WRIGHT, *Anal. Chem.*, 27, 1951, p. 173.
(6) WILLEMART, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 990.
(7) NOSAKI, TAMURA, HARADA et SAITO, *Bull. Chem. Soc. Japon*, 33, 1960, p. 1329.
(8) Échantillon fourni par la Société Progil et le Commissariat à l'Énergie Atomique.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
*École Supérieure de Physique et Chimie*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude des bioactivateurs en utilisant la méthode du champ des molécules liées.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette méthode [1] a surtout été appliquée qualitativement à des complexes organométalliques où un cation métallique est entouré de molécules ou de dipôles liés à lui par l'anion. On peut essayer de voir ce que cette méthode peut apporter à l'étude du complexe de transfert de charge activé par un bioactivateur métallique. Un article [2] a été donné sur ce sujet mais sans envisager les liaisons $\pi$.

L'oligoélément bioactivateur a le rôle de promoteur dans le complexe de transfert de charge. Cependant son action est modulée par les molécules de réactifs qui lui sont liées (ligant). En effet, dans le complexe, le cation métallique central subit le champ dû aux électrons des molécules qui l'entourent. Cette force est surtout sensible sur les cations des éléments de transition qui possèdent des électrons célibataires. Ce champ provoque l'appariement des électrons de la pénultième couche *d* donnant des complexes par orbites internes. Mais en plus de ces liaisons $\sigma$ il peut se former des liaisons $\pi$.

1. Bioactivateurs appartenant aux éléments alcalins et alcalino-terreux. — Quel que soit le champ auquel ils sont soumis ils forment avec les atomes coordinateurs des liaisons électrostatiques. Les électrons mobiles restent sur les molécules coordonnées, tendant à se délocaliser sur les atomes coordinateurs. Du point de vue de la réaction catalytique le bioactivateur reste fortement cationique, il se conduit alors comme une base forte et provoque la libération d'anions. Ainsi $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ activent des réactions catalytiques libérant $OH^-$, $COO^-$, $CH_3CO^-$, $PO_3^=$, etc.

2. Bioactivateurs appartenant aux éléments de transition. — Ils possèdent dans leur pénultième couche cinq cases *d* contenant de 1 à 9 électrons. Selon la méthode des orbitales moléculaires deux des cinq orbitales *d* peuvent être utilisées pour une combinaison linéaire avec les orbitales de chacune des molécules coordonnées pour donner les orbitales de liaison à l'intérieur du complexe. Ces orbitales atomiques du cation métallique sont $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$. Les trois autres $d_{xz}$, $d_{yz}$, $d_{xy}$ sont non liantes mais peuvent être utilisées avec des orbitales $\pi$ des molécules coordonnées pour donner les orbitales moléculaires ($T_{2g}$) des électrons mobiles dans le complexe.

A. *Liaisons* $\sigma$. — Selon la méthode du champ des molécules liées (ligant) :

1° Si les molécules coordonnées donnent un champ faible, les orbitales moléculaires se forment en laissant les niveaux d'énergie moléculaires dans le même ordre que les niveaux d'énergie atomiques du cation central.

2° Si ce champ est fort il y a alors perturbation de l'ordre des niveaux d'énergie. Sous l'influence du champ dû aux molécules liées sur les électrons *d*, les cinq orbitales *d* se séparent. Dans un complexe octaédrique par exemple les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ forment un doublet d'énergie supérieure à celle du triplet formé par les orbitales de liaison $T_{1u}(p_x, p_y, p_z)$ et celle totalement symétrique $A_{1g}(s)$ qui appartiennent à la dernière couche.

B. *Liaisons* $\pi$. — Dans la méthode des orbitales moléculaires, les orbitales $\pi$ du complexe par orbites internes, vont se former par une combinaison linéaire entre les orbitales $\pi$ des molécules coordonnées et les orbitales non liantes du cation métallique central.

Selon la méthode du champ des molécules liées, on considère l'action du champ dû aux électrons mobiles sur les électrons des orbites non liantes du cation central. Plusieurs cas peuvent être envisagés :

1° Le champ de la molécule coordonnée est faible et ses orbitales $\pi$ sont occupées. Il ne se forme pas de doubles liaisons.

2° Le champ dû à la molécule coordonnée est suffisamment fort pour perturber la structure électronique du cation central.

*a*. Des orbitales $\pi$ de la molécule coordonnée, une au moins est libre et moins stable que les orbitales *d* du cation central. La molécule liée devient « accepteur » et le cation métallique « donneur » si ses orbitales non liantes ($d_x$, $d_y$, $d_z$) sont occupées. La distance entre les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires $E_g$ (liaisons $\sigma$) et $T_{2g}$ (liaisons $\pi$) est augmentée. Cette augmentation de $E_1$-$E_2$ aboutit à une stabilisation du complexe. Il y a formation de doubles liaisons entre le cation métallique central et un ou plusieurs des atomes coordinateurs.

Cet état est possible dans un complexe de transfert de charge où la molécule qui joue le rôle d'accepteur est la *protéine de l'enzyme*. Il existe ainsi des enzymes formant avec le bioactivateur un complexe de coordination 4 non saturé où l'enzyme est stabilisée par des doubles liaisons.

Mais si un tel complexe enzyme-substrat se liait à un substrat également donneur. Il se formerait un complexe enzyme-métal-substrat très stable donc inactif. De tels substrats peuvent être inhibiteurs.

*b*. Les orbites *d* du cation métallique sont occupées. Les orbites $\pi$ de la molécule liée le sont aussi. L'interaction due au champ de la molécule liée oblige les électrons *d* à occuper un niveau d'énergie supérieure. Les orbitales $\pi$ $T_{2g}$ du complexe s'élèvent donc à un niveau d'énergie plus élevée diminuant l'intervalle entre $E_g$ et $T_{2g}$. En augmentant d'énergie $T_{2g}$ est devenue antiliante et de ce fait les électrons $\pi$ sont sur des orbites superficielles très instables. Dans un complexe tétraédrique $E_g > T_{1u} > T_{2u}$.

De tels cas se rencontrent très fréquemment pour des complexes de transfert de charge enzyme-métal-substrat. Le transfert intermoléculaire se faisant à l'aide de ces électrons mobiles par l'intermédiaire du cation bioactivateur. Il suffit pour que le transfert ait lieu que l'un des substrats

soit donneur et l'autre accepteur. Que de plus le cation métallique possède au moins cinq électrons dans ses orbites *d*.

L'exemple le plus simple qui peut être donné est celui de la peroxydase où $H_2O_2$ est le substrat donneur et la molécule à oxyder le substrat accepteur. Le bioactivateur $Fe^{3+}$ possède cinq électrons 3 *d*, qui après appariement occupent les orbites non liantes.

*c*. Un cas aussi très fréquent est celui où la ou les molécules de substrat possèdent à la fois des orbites $\pi$ occupées pour agir comme donneur et des orbites $\pi$ vides pour agir comme accepteur. En général une des propriétés domine sur l'autre. Mais dans la réaction les deux possibilités peuvent jouer à tour de rôle. Un exemple nous en est donné par la catalase où O joue le rôle de donneur dans $H_2O_2$ puis au cours de la réaction celui d'accepteur dans $O_2$.

Discussion. — La méthode du champ de la molécule liée nous apporte une explication qualitative du manque de stabilité de la paire d'électrons $\pi$ non antiliante ce qui lui permet le transfert facile d'un substrat sur l'autre. Le calcul des charges m'a permis de montrer (3) que deux électrons pouvaient ainsi transitoirement être délocalisés sur le cation central. Ce fait permet d'attribuer à certains bioactivateurs, appartenant aux éléments de transition, le rôle d'acide selon la définition de Lewis. En effet pendant une période transitoire ils reçoivent la charge d'une paire d'électrons qui leur donne la possibilité d'agir comme des acides en libérant des cations : $H^+$, $O^+$, $NH_3^+$ entre autres.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J. W. Linnett, *Disc. Farad Soc.*, n° 26, 1958, p. 7-25.

(2) A. Goudot, *Z. fizic Khim* (U. R. S. S.), 31, 1957, p. 1401.

(3) A. Goudot, *Mécanique ondulatoire et Biologie moléculaire*, édit. de la *Revue d'Optique*, 1961, p. 29-48.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Facteurs influençant les dimensions critiques d'un cristal parent de nitrate de potassium en solution sursaturée.* Note (*) de MM. **Pierre Devrainne** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les dimensions critiques d'un cristal parent de nitrate de potassium formé en solution sursaturée agitée augmentent si la sursaturation et le nombre de cristaux présents décroissent.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué une méthode permettant de déterminer les dimensions critiques d'un cristal parent de nitrate de potassium. La présente étude en est une application.

Trois méthodes ont été utilisées pour produire dans la solution sursaturée initiale un nombre N de centres de cristallisation : immersion temporaire d'un cristal, immersion temporaire d'un lot homogène de cristaux et dissolution d'un très petit cristal de sel homocationique. D'autres sont à l'essai.

Dans l'état actuel de nos recherches nous ne sommes pas en mesure de produire avec certitude un nombre N de centres, déterminé à l'avance. Dans les deux premiers cas N semble dépendre de l'état de surface des cristaux d'ensemencement et aussi de charges électrostatiques pouvant provenir de frottements ou d'autres causes. En effet, l'observation au microscope de ces cristaux laisse apparaître souvent des forces d'attraction ou de répulsion entre cristaux voisins ou entre les cristaux et une tige de verre. Des essais de nucléation tridimensionnelle à partir d'une tige de verre chargée sont en cours. Dans le troisième cas (dissolution d'un cristal homocationique) N dépend des conditions locales de sursaturation qui permettent même d'imaginer des cas d'équilibre métastable sans formation de nouveaux centres ou en tout cas, d'un nombre N très faible. Certaines de nos expériences le prouvent. Cela ne gêne pas l'interprétation des résultats, mais nous avons dû multiplier les expériences et grouper sur une même courbe des points avec des nombres N voisins au lieu d'être identiques. Le tableau I groupe un certain nombre de résultats parmi ceux reproduits sur la courbe de la figure sur cette dernière la dimension critique est figurée par la largeur du cristal exprimée en millimètres, la sursaturation notée en milligrammes de sel pour le volume de solution utilisée ($\sim$ 60 ml).

On remarque que lorsque N est faible l'erreur sur la détermination des points est importante. Cela est dû principalement à la méthode elle-même qui nécessite un tracé de tangentes à la courbe élévation de température en fonction du temps, d'autant plus imprécis que la pente est plus faible.

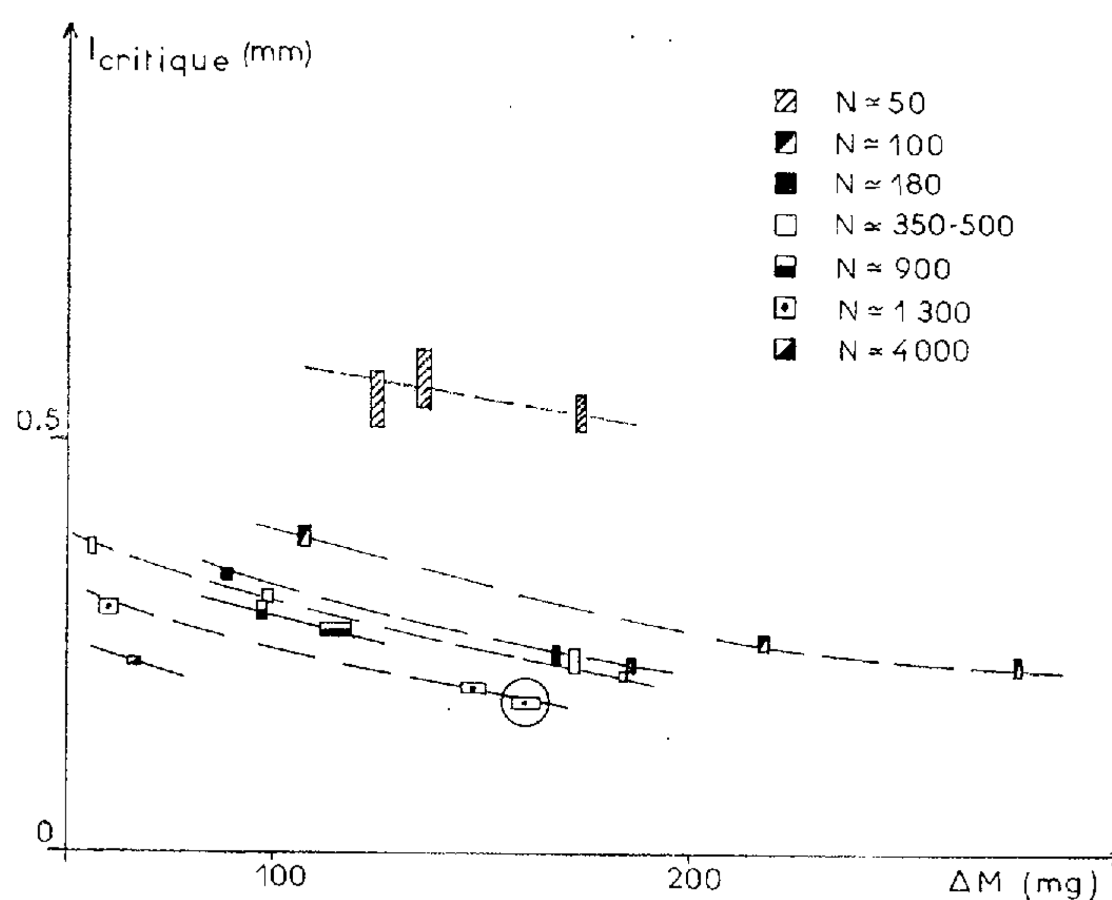
On voit qu'à nombre de centres N sensiblement égal, les courbes se redressent vers les faibles valeurs de la sursaturation. Cela peut s'expliquer

par le fait qu'aux sursaturations faibles, la vitesse de croissance étant plus faible, les dislocations et imperfections en général doivent être moins nombreuses.

TABLEAU I.

| N° de l'essai. | Nombre de cristaux extrapolés. | Nombre de cristaux comptés. | $l_{crit}$ (cm. $10^{-2}$). | $\frac{l_{m1}}{l_{m2}}$. | Surs. ΔM (g/60. ml). |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.......... | 100- 110 | 120 | 3,7 -3,95 | 2,1 | 0,106-0,108 |
| 2.......... | 150- 180 | – | 3,3 -3,45 | 1,6 | 0,087-0,09 |
| 3.......... | 95- 105 | 100 | 2,45-2,65 | 1,4 | 0,217-0,219 |
| 4.......... | 90- 100 | 91 | 2,15-2,4 | 1,4 | 0,278-0,280 |
| 5.......... | 380- 400 | 330 | 3,08-3,16 | 1,5 | 0,096-0,1 |
| 6.......... | 480- 500 | – | 3,6 -3,8 | 2 | 0,055-0,057 |
| 7.......... | 870- 900 | 930 | 2,8 -3,06 | 1,4 | 0,095-0,099 |
| 8.......... | 1900-2100 | – | 1,9 -2,05 | 1,15 | 0,157-0,163 |
| 9.......... | 3700-4300 | 3700 | 2,27-2,37 | 1,3 | 0,065-0,068 |
| 10.......... | 55- 63 | 80 | 5,4 -6,05 | 2,2 | 0,134-0,138 |

Si N diminue, les courbes se déplacent vers les dimensions plus fortes. Le phénomène est surtout net pour les très faibles valeurs de N à tel point que les premiers essais nous ont paru aberrants. Des déterminations plus nombreuses nous ont fait apparaître le résultat comme étant exact et il a




été confirmé encore par la valeur élevée du rapport $l_{m1}/l_{m2}$ (largeur moyenne des cristaux du premier lot sur largeur moyenne des cristaux du deuxième lot) déterminé d'après des photographies. Par ailleurs, nous avons pu réaliser une expérience avec $N = 1$. La courbe n'est pas exploitable en raison de l'effet thermique minime, mais le cristal unique a atteint des dimensions hors de proportion avec les essais usuels et le rapport $l_{m1}/l_{m2}$ est le plus fort observé (voisin de 2,3).

Ceci semble indiquer que le choc entre cristaux en cours de croissance a une influence primordiale, soit par augmentation du nombre de dislocations, soit par apparition de charges électrostatiques. L'opacité et les malformations constatées sur les cristaux du premier lot nous feraient pencher pour la première hypothèse. Une diminution de la vitesse d'agitation — qui n'a pas encore été envisagée — devrait, dans les deux hypothèses augmenter les dimensions critiques. Le fait que les dimensions moyennes des cristaux de nitrate de sodium obtenus à partir de solutions sursaturées diminuent si la vitesse d'agitation croît ([2]) confirme cette façon de voir : il en est une conséquence. Le même travail ([2]) montre de plus que l'influence de la vitesse d'agitation sur le diamètre moyen des cristaux de nitrate de sodium diminue si le nombre de cristaux d'ensemencement croît : en transposant à notre étude : les chances de collision croissent rapidement si N augmente, ce qui explique le resserrement des courbes pour les fortes valeurs de N à vitesse d'agitation constante (900 t/mn).

Il restait à faire une expérience de vérification : introduction dans la solution d'un lot aux dimensions inférieures aux dimensions critiques (1 à $1{,}2.10^{-2}$ cm). Ces cristaux grossissent normalement jusqu'à une dimension critique qui s'intègre bien dans l'ensemble des valeurs obtenues (point cerclé).

Par contre, un lot dont les dimensions sont supérieures aux dimensions critiques (1100 cristaux de 2,2 à $2{,}4.10^{-2}$ cm de largeur, pour une saturation = 0,170) engendre immédiatement de nouveaux centres de cristallisation.

Il faut dire que la première de ces deux expériences ne réussit qu'avec un ensemencement issu d'une solution très faiblement sursaturée. Lorsque l'ensemencement est issu d'une cristallisation non contrôlée, elle échoue, ce qui confirme l'influence de la sursaturation et montre de plus que l'histoire antérieure du cristal d'ensemencement intervient puisqu'il est lui même issu d'une solution.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) J. Heubel et P. Durainne *Comptes rendus*, 354-1962, p. 116.

([2]) L. N. Matusevich, *Zhur Priklad Khim*, 34, 1961, p. 986-993, d'après C. A. 55-20545 *d*.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode d'extraction et d'identification du benzopyrène et de ses analogues structuraux valable pour toutes concentrations, même très faibles, dans des milieux divers* (1). Note de Mme **Simone Hatem-Champy**, transmise par M. Christian Champy.

Un travail récent indique une méthode assurant l'extraction partielle ainsi que la caractérisation du benzopyrène et de ses analogues structuraux à partir de certains milieux pollués; on pratique un lavage du milieu à la pyridine hydratée et ensuite le bain est traité dans un appareil (1). La méthode indiquée concerne des milieux hautement pollués assurant à la pyridine de lavage une concentration en benzopyrène $>$ à 0,5 %. De plus, la pyridine presque anhydre peut entraîner d'autres substances nombreuses dans le bain. Lorsque le degré de la pollution varie, une seconde méthode est proposée. Cette technique nouvelle permet le lavage de milieux très divers et de manière plus sélective. Il semble que l'extraction quasi totale des polybenzènes soit réalisée. L'opération se fait en deux temps : 1° On procède au lavage dans un bain constitué par une solution aqueuse de pyridine dont la concentration varie de 0 à 100 %. Il est intéressant de pouvoir diluer la pyridine car on réduit ainsi le risque d'entraînement. La composition du système eau-pyridine est déterminée pour chaque cas; plus le milieu est pauvre en polybenzène, plus la pyridine sera diluée. Le benzopyrène, fût-il à l'état de traces, sera fixé par la pyridine, fût-elle présente dans des proportions infimes; 2° On extrait le benzopyrène fixé au moyen d'un vecteur. Dans le cas actuel, ce vecteur est le benzène.

Le benzène est introduit dans le système eau-pyridine-benzopyrène dans les proportions rigoureuses où il amène la démixtion eau-benzène. En effet, le benzopyrène apparaît dans la phase benzénique à condition toutefois de se placer dans une zone convenable du domaine d'hétérogénéité; il y a lieu de considérer non seulement la séparation du système en deux phases (aqueuse et benzénique) mais aussi la solubilité du benzopyrène dans le benzène car cette solubilité est plus faible dans le benzène que dans la pyridine.

*Principe.* — Considérons la courbe de démixtion eau-benzène tracée en fonction du taux de pyridine à 25° (*fig.* 1). Tout point de l'axe OO′ correspond à 100 g de mélange $H_2O$-$C_6H_6$ avec 0 % de pyridine. En O et en O′, les composants $H_2O$ et $C_6H_6$ sont à 100 %. Ainsi, un point $\gamma$ correspond à 70 g $H_2O$ pour 30 g $C_6H_6$. Toute verticale élevée sur l'axe OO′ donne les quantités de pyridine croissante à partir de zéro dans 100 g de mélange $H_2O$-$C_6H_6$.

Prenons un point $\chi$ pour lequel nous avons : 70 g $H_2O$, 30 g $C_6H_6$, 100 g $C_5H_5N$.

Les points conjugués $\chi_1$ et $\chi_2$ situés sur la même horizontale correspondent à un même taux de pyridine pour 100 g de mélange $H_2O$-$C_6H_6$. Ces deux points $\chi_1$ et $\chi_2$ représentent chacun une espèce de phase : $\chi_1$ la phase aqueuse saturée de benzène (concentration $OC_1$); $\chi_2$ la phase benzénique saturée d'eau (concentration $O'C_2$).

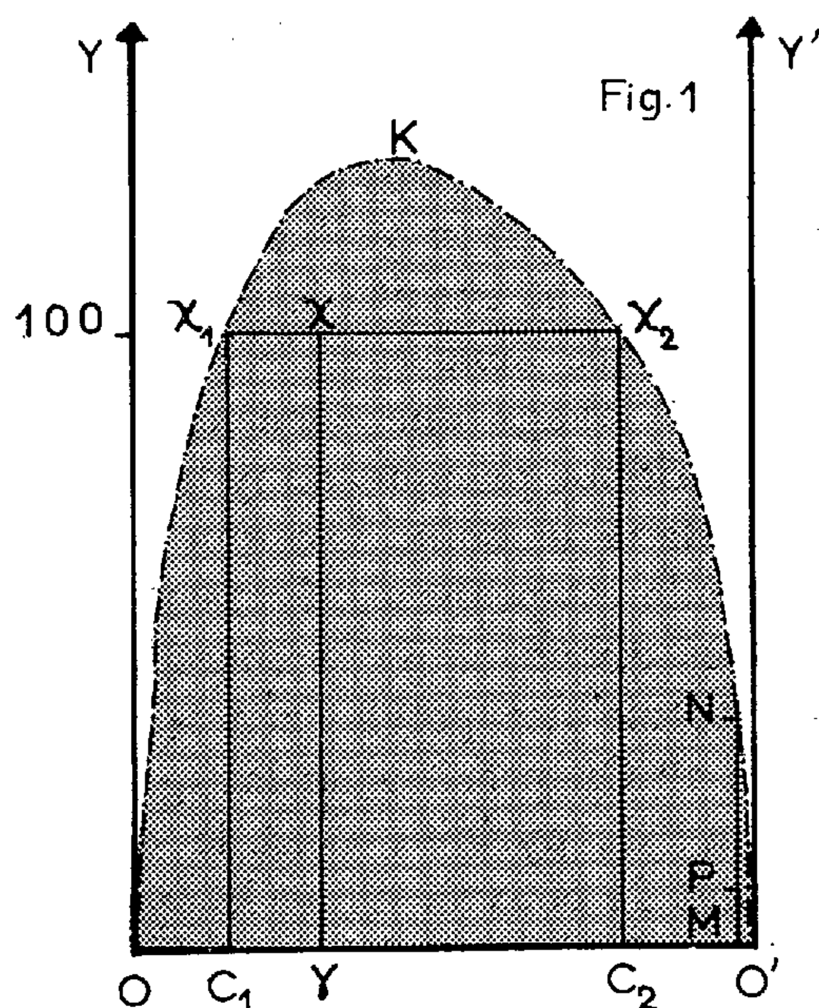



Fig. 1. — Système ternaire eau-benzène-pyridine. Solubilité réciproque de l'eau dans le benzène en fonction de quantités croissantes de pyridine. Courbe de démixton.

La courbe de démixtion constituée par le lieu des points $\chi_1$ et $\chi_2$ délimite un domaine hétérogène liquide. A l'intérieur de cette courbe, deux phases : une phase aqueuse et une phase benzénique, deux couches liquides distinctes coexistent; tandis qu'à l'extérieur, une phase, une nappe homogène seule s'étend.

Les points $\chi_1$ et $\chi_2$ se rapprochent infiniment en un point à tangente horizontale K. Le point K n'est autre qu'un point critique de dissolution où les deux phases conjuguées se confondent et atteignent une composition limite.

Si, à l'intérieur du domaine hétérogène, nous considérons un point $\chi$ du système ternaire où le mélange (eau-benzène) est représenté par $\gamma$, une règle de proportionnalité inverse régit les masses relatives des deux espèces de phases présentes.

*Application.* — Choisissons la verticale MN sur tout point de laquelle $H_2O = 2$; $C_6H_6 = 98$. Le taux de pyridine varie de 0 à 36 g pour 100 g de ce mélange $H_2O$-$C_6H_6$. On ne peut atteindre pour l'extraction

du benzopyrène le point limite N ($H_2O = 2$, $C_6H_6 = 98$, $C_5H_5N = 36$) car, en saturant de benzopyrène la seule solution aqueuse de pyridine, on dépasse la saturation de la phase benzénique.

Le point limite est en P ($H_2O = 2$, $C_6H_6 = 98$, $C_5H_5N = 8$), la quantité de benzopyrène pouvant être extraite en P $\#$ 1 % g de solution aqueuse de pyridine. Cette quantité peut s'abaisser jusqu'à zéro lorsqu'on se déplace sur la verticale jusqu'en M.

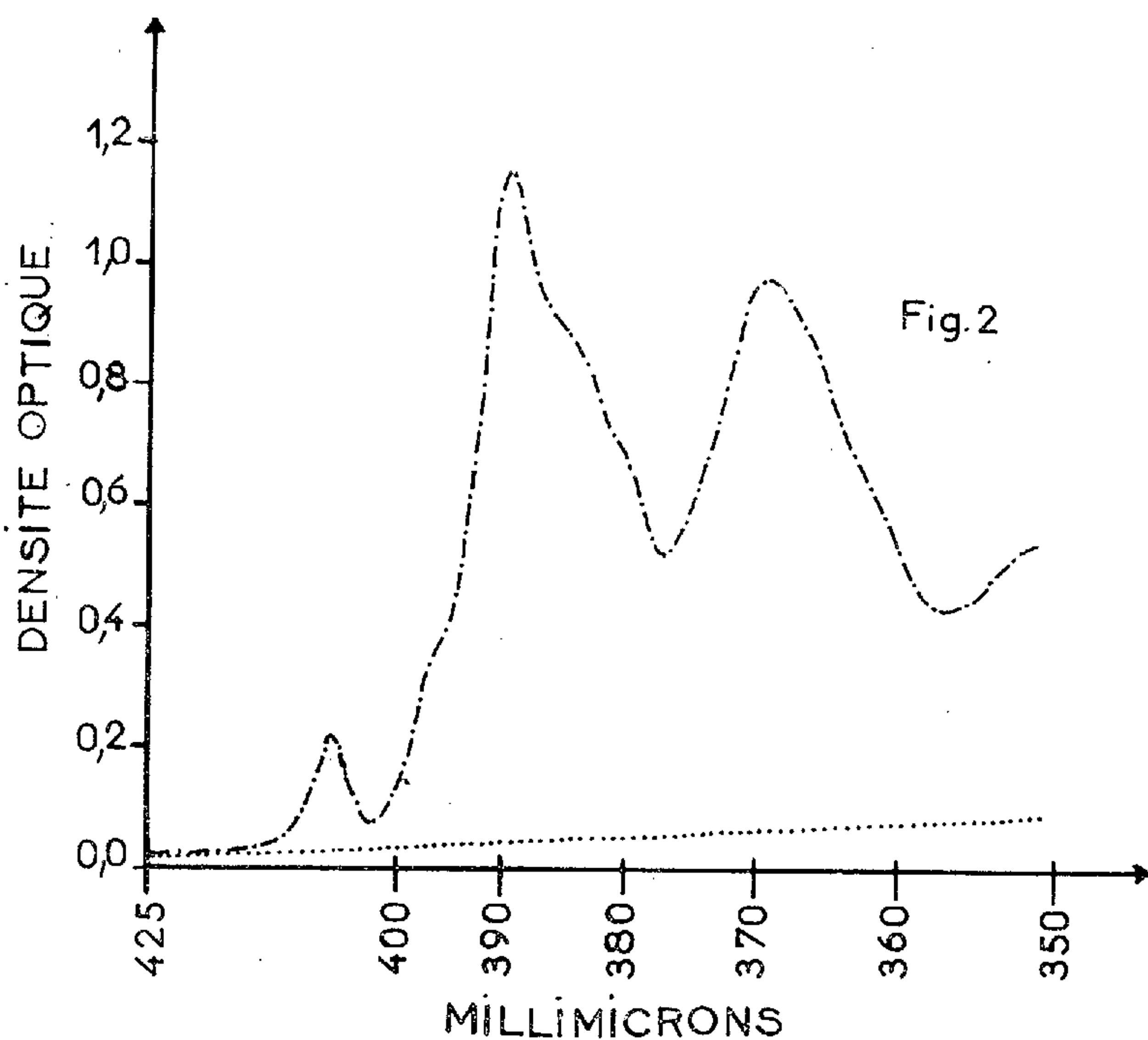



Fig. 2. — Spectres du benzopyrène obtenus dans les deux espèces de phases formées au point $H_2O = 2$; $C_6H_6 = 98$; $C_5H_5N = 2$ de la droite M N. Épaisseur traversée : 1 cm.

—·—·—·—·— Spectre de la phase benzénique. Ce spectre est superposable à celui que donne la solution aqueuse de pyridine ($H_2O = 2$; $C_5H_5N = 2$) saturée de benzopyrène, les conditions de concentration et d'épaisseur étant rendues équivalentes.

................ Spectre de la phase aqueuse.

*Études spectrales.* — L'examen spectral illustré par la figure 2 permet de vérifier que le benzène a capté tout le benzopyrène fixé par la pyridine.

Pour les concentrations dépassant la limite supérieure représentée par le point N où le benzopyrène ne se dissout plus dans la phase benzénique et la limite inférieure où le benzopyrène n'est plus rapidement décelable de *visu* dans la phase benzénique, il suffira soit de procéder à plusieurs lavages, soit de concentrer par évaporation la phase benzénique.

On peut utiliser la méthode pour l'extraction et la cristallisation de substances d'un type différent, à condition de changer de vecteur.

(1) Demande de brevet en cours.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des hydrates de l'oxalate de calcium.* Note de M<sup>mes</sup> **Léone Walter-Lévy** et **Jacqueline Laniepce**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxalate de calcium précipite sous forme de plusieurs hydrates, à la température ordinaire, dans diverses conditions, lorsque les ions $C_2O_4^{--}$ et $Ca^{++}$ sont mis en présence. Il s'agit, d'après les études chimiques, microscopiques et rœntgenographiques antérieures, d'un trihydrate, d'un monohydrate, la whewellite, et d'un troisième sel, la weddellite, dont le degré d'hydratation, très discuté, est en particulier donné comme égal à 2,25 par Hammarsten (1). Cet auteur signale que les essais de préparation de ces hydrates sont difficilement reproductibles. Par ailleurs, les réactions se compliquent encore du fait que les hydrates supérieurs se transforment en monohydrate d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Nous avons essayé de faire apparaître méthodiquement à 12° les zones de formation des trois sels en fonction des concentrations en ions $Ca^{++}$ et $C_2O_4^{--}$ et du pH.

De même qu'Hammarsten, nous avons mis en œuvre ces ions sous forme de solutions d'acide oxalique ou d'oxalate de sodium et de chlorure de calcium. Afin de faire varier le pH dans une très large mesure, nous avons le cas échéant additionné ces solutions d'acide chlorhydrique ou de soude. Pour maintenir constante autant que possible la concentration de l'un des réactifs pendant la réaction, le deuxième a été ajouté en quantité juste suffisante pour éventuellement, effectuer des analyses chimiques. A cet effet, dans le premier réactif refroidi à 12°, agité mécaniquement, utilisé à raison de 2 l à 0,005 M, 1 l à 0,02 M, 250 ml aux concentrations supérieures, nous avons versé goutte à goutte le deuxième réactif également refroidi, à raison de 10 ml de solution titrant 1, de 20 ml de $H_2C_2O_4$ à 0,5 mole ou de 40 ml à 0,25 mole de $Na_2C_2O_4$ ou du mélange d'acide oxalique et d'oxalate de sodium. Les phases solides ont été immédiatement filtrées ou centrifugées, lavées à l'eau, l'alcool et l'éther et examinées aux rayons X.

Les spectres de diffraction obtenus par transmission à l'aide des rayons $K_\alpha$ du cuivre et d'un monochromateur avec chambre Seeman Bohlin sont très nets et permettent de déceler l'un des hydrates si sa teneur atteint 2 à 3 %. La vérification a été faite sur des mélanges de trihydrate et de monohydrate dont les formules ont été déterminées sans ambiguïté.

Les résultats obtenus sont représentés sur deux graphiques (*fig.* 1 et 2) indiquant par leurs spectres, les phases solides obtenues en fonction de la concentration des solutions en $C_2O_4^{--}Ca^{++}$ et de leur pH final. Ces diagrammes sont désignés par les chiffres 1, 2, 3 selon qu'il s'agit du monohydrate, de la weddellite ou du trihydrate; les indices ′, ″, ‴ et *t*

désignent leurs intensités dans l'ordre décroissant, le dernier correspondant à des traces à peine visibles.

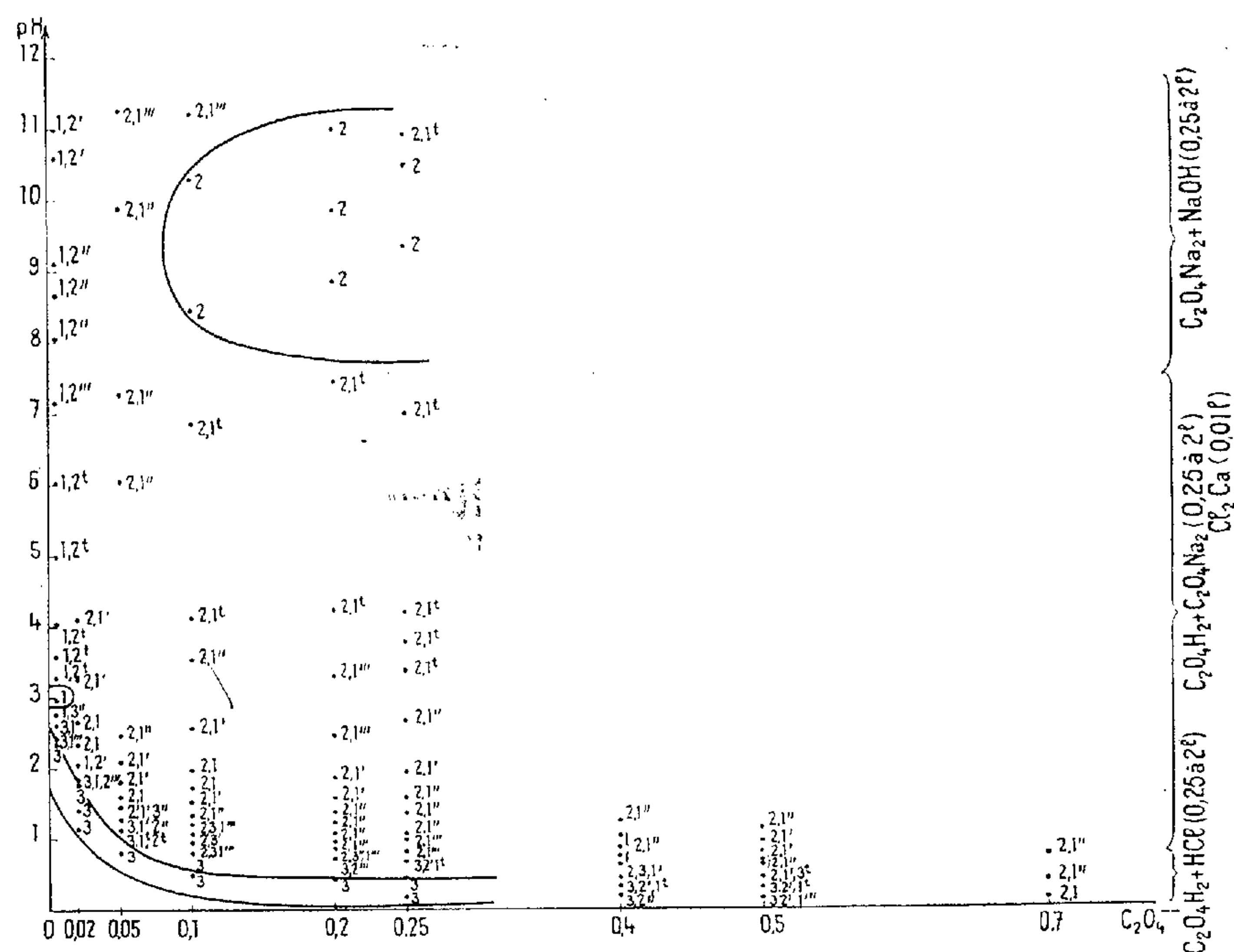



Fig. 1.

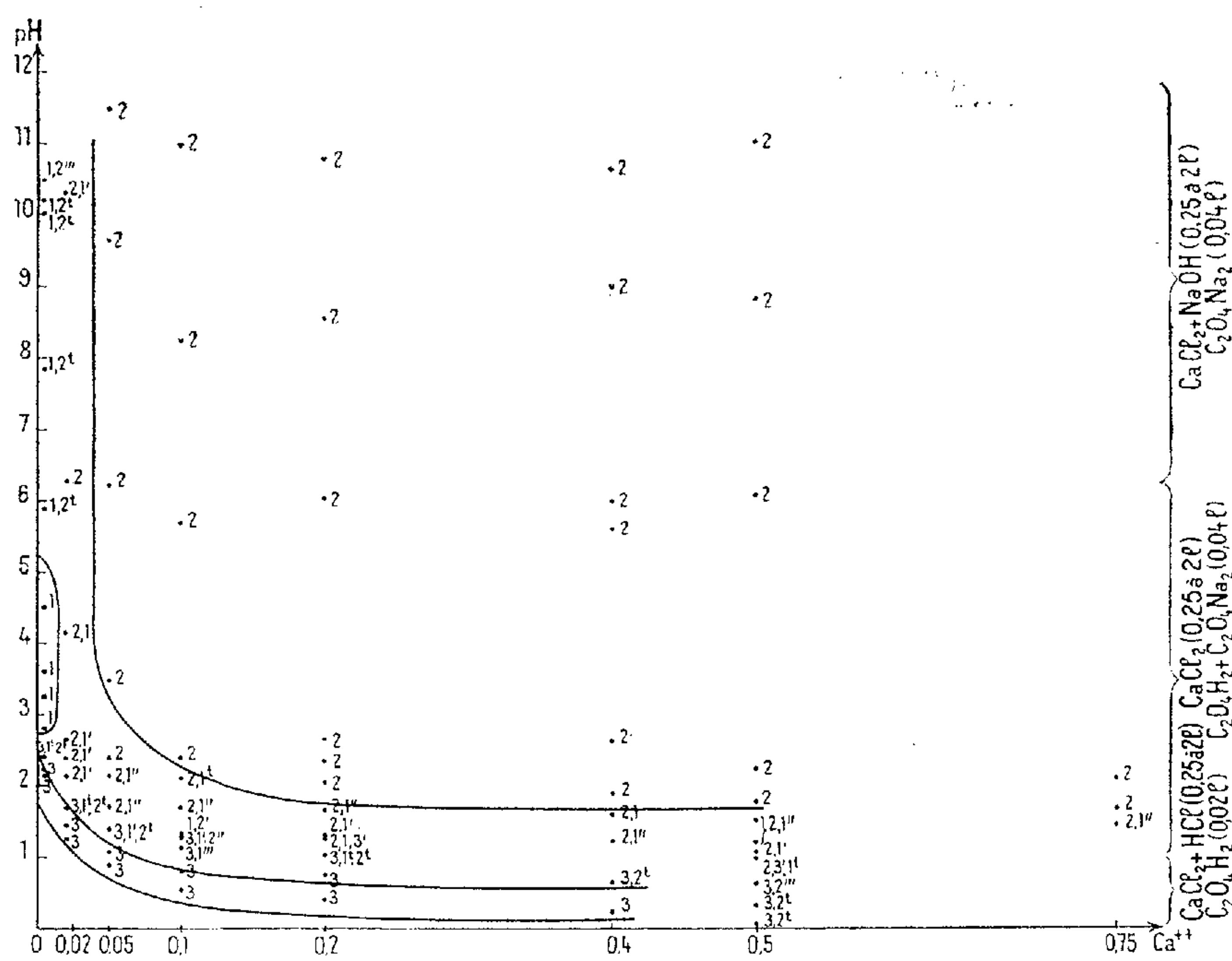



Fig. 2.

Le *trihydrate* soluble dans les solutions très acides, apparaît dans celles où les ions $Ca_+^+$ sont en excès aux concentrations inférieures à 0,5 mole de

la $CaCl_2$ à pH 2,5 dans les solutions les plus diluées, de pH 0,6 à 0,8 pour la concentration 0,1 M, de pH 0,4 à 0,8 pour 0,2 M et à pH 0,3 pour 0,4 M. En présence d'un excès d'ions $C_2O_4^{--}$, la zone de formation de $CaC_2O_4$, 3 $H_2O$, se situe d'une manière analogue. Dans les deux cas les pH maximaux et minimaux diminuent quand la concentration croît. Les précipitations apparaissent d'autant moins rapidement que le milieu est plus acide, au bout de 5 à 15 mn aux pH les moins élevés. Elles sont immédiates dans le cas des sels de degré d'hydratation inférieur.

La *weddellite* pure occupe un très large domaine de formation lorsque les ions $Ca^{++}$ sont en excès, de pH 3 à 12, au-dessus de la concentration 0,05 mole/l de la $CaCl_2$. Les pH minimaux décroissent quand cette concentration s'élève. De 0,75 à 2 moles les zones de formation des trois hydrates, non représentées sur les graphiques, se prolongent sans variation très sensible du pH. De 4 à 5,5 moles on peut obtenir le sel mixte $CaCl_2$, $CaC_2O_4$, 7 $H_2O$. Ce composé est détruit par lavage à l'eau en donnant des mélanges de monohydrate et de weddellite.

La zone de formation de la weddellite pure dans les solutions contenant les ions $C_2O_4^{--}$ en excès est moins étendue que dans le cas où les ions $Ca^{++}$ dominent. Elle concerne les solutions d'oxalate de sodium faiblement alcalinisées à partir de la concentration 0,1 M, le pH final étant compris entre 8 et 10,5. En raison de la relativement faible solubilité de l'oxalate de sodium, les essais n'ont pas été poursuivis au-delà de la concentration 0,25 M, au-dessus de pH 1,5.

Le *monohydrate* ne se présente à l'état de pureté qu'à partir de solutions extrêmement diluées [2]. Suivant qu'au départ les ions $C_2O_4^{--}$ ou $Ca^{++}$ sont en excès, le pH final est de l'ordre de 3 ou compris entre 3 et 6. Le monohydrate se rencontre fréquemment en mélanges avec les hydrates supérieurs à partir de pH 2,5 jusqu'à pH 12, en quantités plus importantes dans les zones de transition entre le trihydrate et la weddellite et si les ions $C_2O_4^{--}$ sont en excès.

Cette étude encore empirique a permis de délimiter, dans des conditions sensiblement reproductibles, à 12°, des zones de précipitation immédiate des oxalates de calcium à 3, 2,25 et 1 $H_2O$, au cours des réactions de l'acide oxalique ou de l'oxalate de sodium et du chlorure de calcium, avec addition éventuelle d'acide chlorhydrique ou de soude. Les facteurs primordiaux sont le pH et les concentrations en l'un ou l'autre des ions $C_2O_4^{--}$ et $Ca^{++}$. Celles-ci jouent des rôles analogues, toutefois la zone de formation de la weddellite pure rœntgenographiquement est plus étendue en présence d'un excès d'ions $Ca^{++}$ que d'un excès d'ions $C_2O_4^{--}$.

(1) G. Hammarsten, *Comptes rendus du Laboratoire Carlsberg*, 17, n° 11, 1928.

(2) En accord avec les résultats donnés par Hammarsten (1).

*(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Caen.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau type de composés chimiques : les sulfoborures métalliques.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut, Louis Domange** et **Jacques Kamsu Kom**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation de deux sulfoborures CuBS et AgBS, et description de leurs propriétés physiques et chimiques. Ces composés présentent une grande inertie vis-à-vis des acides, à l'exception de l'acide nitrique, et sont facilement dissociés par chauffage sous vide. CuBS existe sous deux formes cristallines, l'une cubique stable jusque vers 1150°C, l'autre quadratique stable à température supérieure.

Le but initial de ces travaux a été de préparer des combinaisons du sulfure de bore $B_2S_3$ avec divers sulfures métalliques. Le sulfure de bore présente plus encore que le sulfure d'aluminium une grande sensibilité à l'eau et à l'humidité atmosphérique. C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir ces combinaisons sans avoir à l'isoler préalablement. Nous avons utilisé dans ce but une méthode de préparation que nous avions employée avec succès à plusieurs reprises pour les dérivés du sulfure d'aluminium : chauffage en ampoule de silice, scellée sous vide, d'un mélange des trois éléments à combiner : bore, soufre et métal ou d'un mélange de bore, de soufre et du sulfure métallique. Parmi les combinaisons isolées avec divers métaux, deux retenaient l'attention par leur aspect remarquablement cristallisé et par leur grande inertie chimique : celles obtenues avec le cuivre et l'argent.

Des essais effectués avec des mélanges renfermant diverses proportions relatives de bore et de métal ayant montré que ces composés contenaient un atome de métal pour un atome de bore, nous pensions être en présence de combinaisons de formule générale $B_2S_3 . M^{I}_2S$ ou $MBS_2$. Cependant nous remarquions que, dans toutes les préparations, les ampoules contenaient, après cuisson, un large excès de soufre non combiné. Des analyses portant sur les trois éléments démontrèrent ensuite que ces composés avaient en réalité les formules CuBS et AgBS. Ces formules ne peuvent s'expliquer qu'en admettant la liaison directe du bore avec le métal monovalent d'une part, du soufre avec le bore d'autre part. Ces composés seraient donc des sulfoborures. Ce point de vue est confirmé par l'ensemble de propriétés chimiques et physiques qui tiennent davantage de celles des borures que de celles des sulfures.

*Préparation.* — On prépare un mélange en poudre très fine de bore, de soufre et de cuivre, le bore et le cuivre étant pris en proportions équiatomiques, le soufre pouvant être pris en excès. Un certain nombre de nos essais ont été réalisés avec le double de la quantité théorique de soufre. Le mélange réactionnel d'un poids voisin de 0,20 g est introduit dans un petit tube de silice scellé sous vide de 5 mm de diamètre intérieur et de 4 à 5 cm de long. Dans ces conditions les tubes peuvent résister à la pression

de vapeur du soufre jusqu'à 1 200°C sans exploser. On chauffe habituellement à 800°C pendant 2 à 3 jours. Dans certains cas on achève la préparation en restant 2 h à 1 200°C. Les produits obtenus sont noirs, brillants, bien cristallisés avec de très belles facettes à symétrie cubique.

*Propriétés chimiques et analyse.* — Les acides minéraux concentrés et chauds n'attaquent les sulfoborures que de façon inappréciable, à l'exception de l'acide nitrique. Ce dernier réagit à l'ébullition assez rapidement sur CuBS, plus lentement sur AgBS. Dans ces conditions, le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, le bore sous la forme d'acide borique mal défini qui précipite partiellement dans ce milieu fortement nitrique. Les lessives alcalines sont sans action sur les sulfoborures même à l'ébullition. Les peroxydes alcalins fondus les transforment rapidement.

Pour le dosage on procède à une attaque par l'acide nitrique concentré à l'ébullition, suivie d'une addition ménagée d'eau oxygénée à 110 vol qui a pour but de redissoudre le précipité dont la formation est signalée plus haut. On évapore à siccité. Le bore est séparé par entraînement sous forme d'ester méthylborique. Il est nécessaire, ainsi que le soulignait Andrieux [1] dans le cas des borures métalliques, de faire plusieurs entraînements successifs (huit ici), en ajoutant chaque fois une nouvelle quantité de méthanol. Les esters méthylboriques recueillis dans de la soude sont finalement dosés sous forme d'acide glycéroborique par acidimétrie. Sur le résidu de ce dosage, repris à l'ébullition par l'eau acidulée avec de l'acide nitrique, le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum, et le cuivre est pesé sous forme de CuO après précipitation par l'hydrogène sulfuré et calcination. L'argent est dosé à l'état de chlorure.

Nous donnons les résultats de deux de nos analyses :

| | | Cu %. | B %. | S %. |
|---|---|---|---|---|
| CuBS. | Théorie | 59,70 | 10,16 | 30,13 |
| | Trouvé | 59,16 | 9,50 | 30,44 |
| | | Ag %. | B %. | S %. |
| AgBS. | Théorie | 71,55 | 7,18 | 21,27 |
| | Trouvé | 71,27 | 7,04 | 21,25 |

Les composés sont détruits par chauffage sous vide à température moyennement élevée. Un essai effectué sur CuBS maintenu 6 h à 1 000°C sous une pression de 1/100$^e$ de millimètre de mercure conduit à une dissociation complète avec formation d'un produit volatil qui se condense dans la partie froide du four, et d'un résidu fixe. Le distillat a un aspect hétérogène, avec des zones successives jaunes, brunes et blanchâtres; il contient une partie du bore et du soufre. Le résidu, de couleur noire, renferme tout le cuivre. Dans les conditions expérimentales ci-dessus, le résidu a la composition $Cu_4B_{2,5}S_{1,6}$ environ.

Cette dissociation s'explique par le fait que le sulfure de bore pur est très facilement sublimable : nous avons pu le vaporiser sous vide dès 500°C. De plus, cette expérience établit que dans le composé CuBS, il n'existe pas de liaison directe entre le soufre et le cuivre qui se traduirait par la formation d'un résidu de dissociation constitué uniquement de $Cu_2S$. Nous avons donc bien affaire à un sulfoborure.

*Propriétés physiques.* — Le composé CuBS peut exister sous deux formes cristallines distinctes suivant la température de préparation. Les produits préparés entre 600 et 1 150°C possèdent un diagramme de rayons X caractéristique, s'interprétant dans le système cubique simple, avec $a = 9,82$ Å. La maille contient 24 molécules CuBS, d'où une masse spécifique calculée de 4,48 g/cm³. On a mesuré une densité de 4,37.

Lorsque la préparation est conduite à température égale ou supérieure à 1 200°C le diagramme de rayons X est différent, mais peut encore s'interpréter dans le système cubique avec un paramètre sensiblement égal à celui de la forme précédente. Nous avons cependant constaté à l'aide de diagrammes de monocristaux que la symétrie est quadratique avec $a = 13,88$ Å, $c = 9,81$ Å, $c/a = \sqrt{2}/2$. La masse spécifique calculée avec 48 mol par maille est sensiblement égale à celle de la forme précédente : 4,49 g/cm³. On a trouvé 4,38.

En fait, les raies d'indices *hkl* pour lesquelles *h* ou *k* sont impairs ont une très faible intensité, et ne sont visibles que sur le diagramme de cristal. En conséquence, le diagramme de poudre peut être interprété avec un paramètre *a* deux fois plus petit.

On remarque que les deux variétés de CuBS ont des structures simplement liées l'une à l'autre : la maille quadratique a pour côté *a* la diagonale des faces de la maille cubique, et pour hauteur *c* l'arête du cube.

Il est possible de passer de l'une à l'autre de ces variétés par chauffage aux températures correspondant au domaine de stabilité de la variété attendue. La transformation est rapide quand on chauffe la variété cubique vers 1 250°C. Elle est beaucoup plus lente dans l'autre sens, et exige à 800°C un chauffage prolongé pendant plusieurs jours.

Le composé AgBS ne possède qu'une seule forme cristalline, à toutes les températures étudiées de 800 à 1 250°C. Son diagramme de rayons X est assez voisin de celui de la forme quadratique de CuBS. Nous en poursuivons l'étude.

(*) Séance du 18 décembre 1961.
(¹) ANDRIEUX, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 435.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'équilibre du fer et du nickel bi- et trivalents dans des oxydes mixtes du type* NaCl. Note de M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons récemment étudié à la température ambiante le paramètre cristallin des solutions solides cubiques $Li_x Fe_x Me_{1-2x} O$ ($0 < x < 0{,}5$) où le cation $Me^{2+}$ est le nickel, le colbat, le magnésium [1] ou le manganèse [2]. Dans les deux premiers cas, la loi de Végard est suivie sans écart notable, dans les deux derniers on note un écart du paramètre par excès par rapport à la variation linéaire. Nous avons signalé [2] la possibilité d'une réaction du type oxydo réduction dans le cas de l'ion $Mn^{++}$ :



(1) $$Me^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Me^{3+} + Fe^{2+}.$$

Cette réaction est aussi possible dans le cas du nickel. La constante d'équilibre est alors inférieure à l'unité. Cette constante K a pour valeur

$$K = \frac{x^2 \alpha^2}{x(1-\alpha)(1-2x-\alpha x)},$$

où $\alpha$ est la proportion de fer trivalent ramené à l'état bivalent [2].

La relation (2) donnant le paramètre $\mathfrak{A}_x$ :

$$\mathfrak{A}_x = \mathfrak{A}_x^0 + 2x\alpha[R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} - R_{Ni^{2+}} + R_{Ni^{3+}}],$$

où $\mathfrak{A}_x^0$ est la valeur de $\mathfrak{A}_x$ pour $\alpha = 0$, nous permet de tracer le réseau de courbes donnant le paramètre $\mathfrak{A}_x$ pour diverses valeurs de K (figure 1). La courbe $\mathfrak{A}_x^0$ (K = 0) a été établie à partir de la variation du paramètre de $Li_x Fe_x Mg_{1-2x} O$. Nous avons évalué [4] la variation du rayon de l'ion O que nous avons attribuée au changement de son état de polarisation lorsqu'on passe de MeO à $LiFeO_2$ [1], [4].

La différence des rayons ioniques du nickel est tirée de la variation du paramètre de $Li_x N_{1-x} O$ [3]. La différence des rayons ioniques du fer est évaluée à $30.10^{-3}$ Å [4] valeur différente de celle que nous avons prise dans une Note précédente [2] car nous avons tenu compte de la contraction de l'ion oxygène dans $LiFeO_2$.

Signalons ici une erreur, dans le tracé des tangentes calculées, dans la figure que nous avons publiée dans [2]. Ces tangentes se coupent bien sur la droite $x = 0{,}33$, mais beaucoup plus près de la courbe expérimentale, et l'écart avec cette courbe expérimentale est en réalité très faible pour $x = 0{,}5$ et très important pour $x = 0$.

Nous avons mesuré par diffraction des rayons X à —180°C le paramètre des solutions solides $Li_xFe_xNi_{(1-2x)}O$. On peut voir sur la figure 2 que

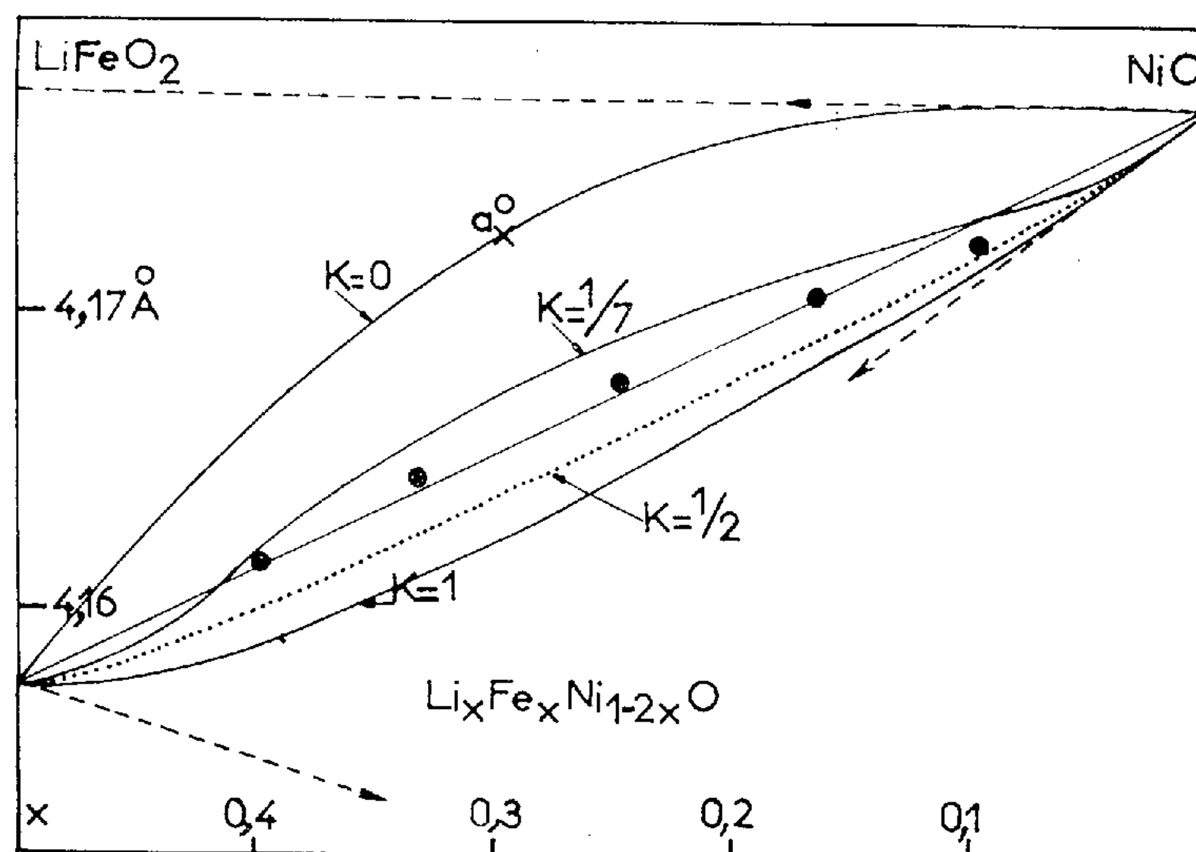



Fig. 1. — Variation du paramètre $a_x$ en fonction de la composition pour diverses valeurs de la constante d'équilibre K. Les points expérimentaux sont indiqués.

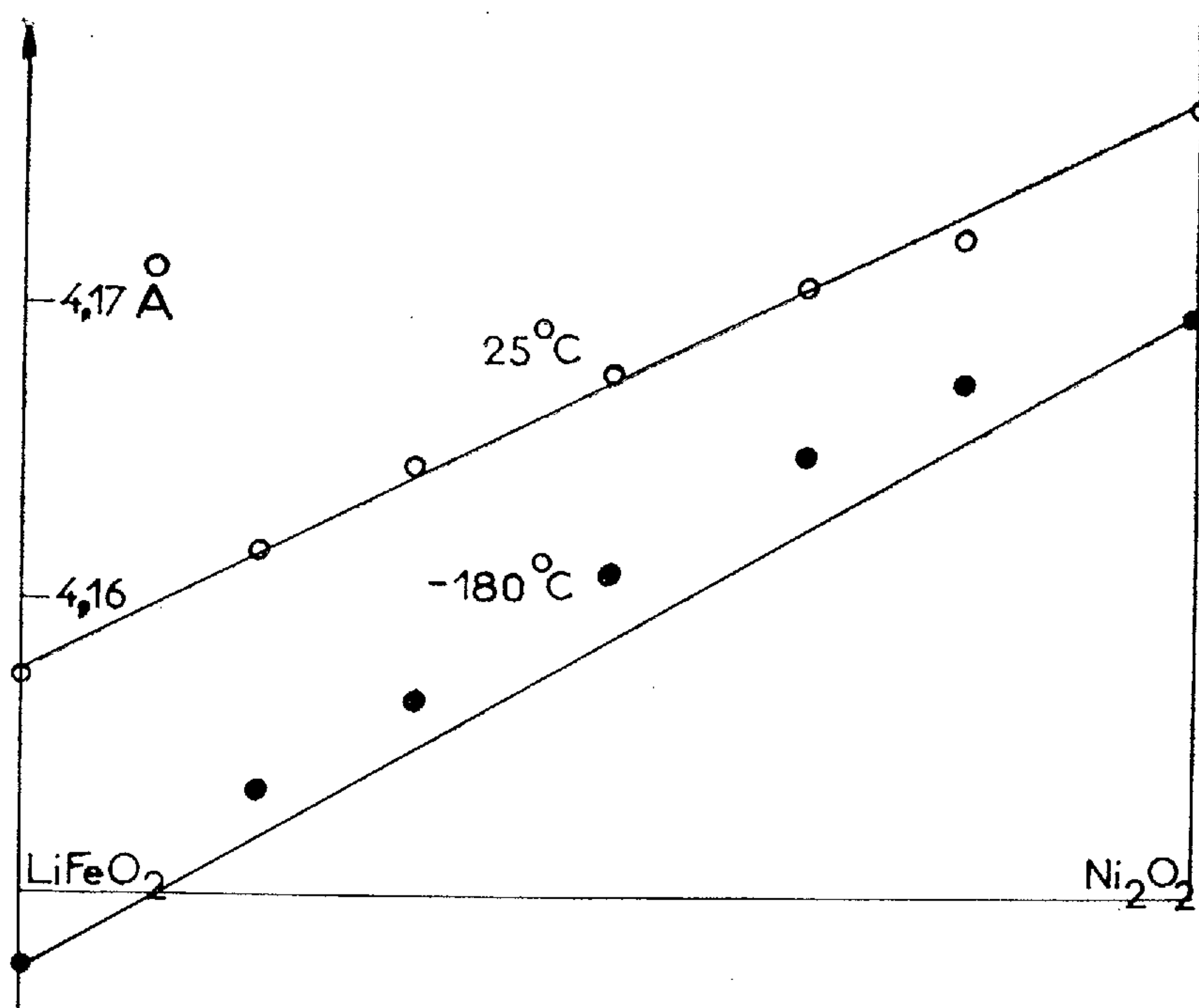



Fig. 2. — Paramètre cristallin des solutions solides $Li_xFe_xNi_{(1-2x)}$ O à 25 et — 180°C.

l'écart à la loi de Végard par excès correspond bien à un déplacement de l'équilibre (1) vers la gauche.

La détermination de l'énergie libre de la réaction (1) est assez peu précise, mais une valeur de K de 1/7 à l'ambiante, conduit à 0,7 kcal/mole ce qui donne un ordre de grandeur sans doute valable.

Une étude du même système à température élevée sera publiée sous peu et conduit à un écart par défaut à la loi de Végard.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) M. FAYARD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 125.

(2) M. FAYARD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 650.

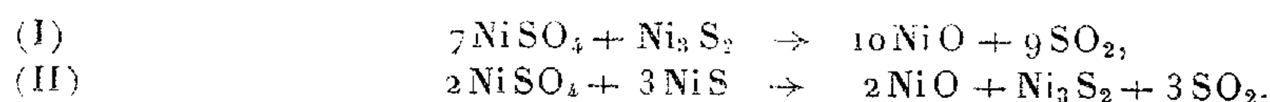
(3) W. D. JOHNSTON, R. C. MILLER et R. MAZELSKY, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 198.

(4) M. FAYARD, *Ann. Chim.* (sous presse).

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Interaction en phase solide du sulfate de nickel anhydre et des sulfures* NiS *ou* $Ni_3S_2$. Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Jean-Louis Abegg**, présentée par M. Georges Champetier.

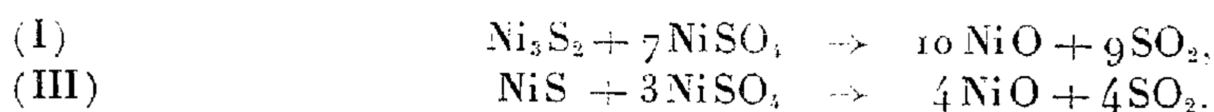
Les auteurs ont étudié à la thermobalance et aux rayons X les réactions du sulfate de nickel avec chacun des sulfures $Ni_3S_2$ ou NiS. Quelles que soient les proportions relatives de chaque constituant et dans les conditions de température précisées, ces réactions se déroulent conformément à :



$$\text{(I)} \qquad 7\,NiSO_4 + Ni_3S_2 \rightarrow 10\,NiO + 9\,SO_2,$$
$$\text{(II)} \qquad 2\,NiSO_4 + 3\,NiS \rightarrow 2\,NiO + Ni_3S_2 + 3\,SO_2.$$

Les auteurs donnent en outre, une interprétation cinétique de la forme des courbes thermogravimétriques obtenues.

Les réactions entre les sulfures de nickel NiS ou $Ni_3S_2$ et le sulfate $NiSO_4$ n'ont pas fait l'objet jusqu'à ce jour, d'une étude directe. Elles ont cependant été envisagées par Kushima et Asano ([1]) comme réactions secondaires, thermodynamiquement possibles, intervenant lors de l'oxydation du sulfure $Ni_3S_2$. Ces auteurs ont écrit deux schémas réactionnels pour rendre compte des phénomènes d'interaction entre ces solides :



$$\text{(I)} \qquad Ni_3S_2 + 7\,NiSO_4 \rightarrow 10\,NiO + 9\,SO_2,$$
$$\text{(III)} \qquad NiS + 3\,NiSO_4 \rightarrow 4\,NiO + 4\,SO_2.$$

C'est également dans le cadre de l'oxydation des sulfures de nickel que nous avons été amenés à prendre ces réactions en considération. Toutefois, si nos résultats sont en accord avec les résultats antérieurs, en ce qui concerne la réaction (I), l'étude de l'interaction entre NiS et $NiSO_4$ nous conduit à des résultats tout autres.

Du point de vue expérimental, ces phénomènes ont été étudiés par thermogravimétrie et radiocristallographie. Les produits de fin de réaction sont identifiés par leurs spectres de rayons X. L'évolution de la masse de l'échantillon solide est suivie à l'aide d'une thermobalance à enregistrement continu.

Les matières premières ont été préparées comme suit :

— $NiSO_4$ par déshydratation dans un courant d'azote pur à 450°C du sulfate hydraté;

— NiS par synthèse à partir des éléments soufre et nickel;

— $Ni_3S_2$ par réduction par l'hydrogène du sulfate anhydre $NiSO_4$ ($t = 350°C$) ([2]).

Nous avons vérifié la stabilité thermique de chacune d'elles dans les conditions qui leur sont imposées. Les mélanges $Ni_3S_2$-$NiSO_4$, NiS-$NiSO_4$ sont obtenus par pesée au 1/10e de milligramme près. L'homogénéisation et le broyage sont réalisés au mortier d'agate. Les grains solides ont des dimensions inférieures à 40 μ.

*Interaction* $NiSO_4$-$Ni_3S_2$. — L'expérience montre que, sous vide, le sulfate réagit sur le sulfure $Ni_3S_2$ dès 510°C. A des températures plus élevées, lorsque la réaction est terminée (au bout d'un temps plus ou moins long, suivant les conditions d'homogénéisation), on constate aux rayons X que le produit final est toujours constitué par de l'oxyde NiO et par celui des deux constituants primitifs $Ni_3S_2$ ou $NiSO_4$ mis en excès par rapport à la stœchiométrie, 7 $NiSO_4$ pour 1 $Ni_3S_2$. Dans chacun des essais effectués, aussi bien avec un excès de sulfure que de sulfate, la perte de masse observée est toujours de 43 % (± 1 %) de la fraction de la masse en expérience correspondant au mélange (7 $NiSO_4$ + $Ni_3S_2$) obtenu à partir du constituant le moins abondant. Pour un mélange initial de 7 $NiSO_4$ par mole de $Ni_3S_2$, le spectre de rayons X du produit final n'accuse que la présence de NiO, sans sulfate, ni sulfure, et la perte de poids est alors égale à 43 % de la masse initiale. Cet ensemble de constatations est en accord avec les résultats signalés par les auteurs japonais [1], c'est-à-dire avec la réaction $Ni_3S_2 + 7\,NiSO_4 \rightarrow 10\,NiO + 9\,SO_2$. L'interaction a pu être observée, même dans les conditions d'homogénéité les plus défavorables, quand par exemple, on se contente de superposer dans la nacelle laboratoire, deux couches distinctes de sulfure et de sulfate. La vitesse de réaction est alors beaucoup plus lente que lorsque l'homogénéité du mélange est meilleure, car elle est limitée par la lente diffusion des réactifs vers l'interface réactionnel à travers la masse du produit formé NiO; toutefois, elle est encore loin d'être négligeable.

*Interaction* $NiSO_4$-NiS. — Si la seconde réaction signalée par Kushima et Asano était exacte, un mélange de 1 mol de NiS pour 3 mol de $NiSO_4$ ne devrait plus contenir en fin de réaction que du NiO. Or, l'étude thermogravimétrique de ce mélange sous vide à température linéairement croissante (10°/h) met clairement en évidence l'existence de deux mécanismes réactionnels successifs. Les courbes masse-temps ainsi obtenues montrent d'abord un début de réaction avec perte de masse dès 440°C; puis un palier de poids constant vers 500-510°C, et enfin une nouvelle diminution de masse au-dessus de cette dernière température. Les expériences réalisées à température constante entre 450 et 500°C montrent que le produit final de la réaction NiS + 3 $NiSO_4$ contient en réalité les trois phases : NiO, $Ni_3S_2$ et $NiSO_4$. Pour un mélange initial différent très pauvre en $NiSO_4$, c'est au contraire NiS qui reste en fin de réaction et la phase terminale hétérogène contient alors NiS, $Ni_3S_2$ et NiO.

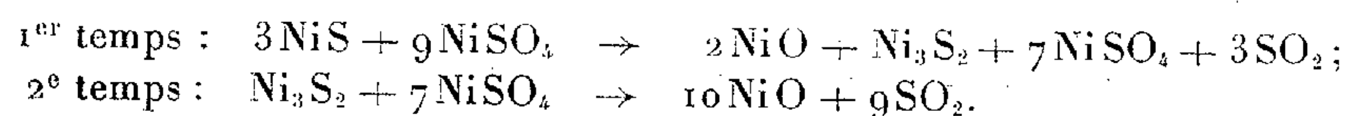
Ces résultats et la perte relative de masse observée en fin de réaction ne sont compatibles qu'avec l'écriture

(II) 

$$3\,NiS + 2\,NiSO_4 \rightarrow 2\,NiO + Ni_3S_2 + 3\,SO_2.$$

Quand on opère avec un excès de $NiSO_4$ par rapport à cette stœchiométrie, par exemple avec les mélanges NiS + 3 $NiSO_4$ utilisés par Kushima et Asano, et à des températures supérieures à 510°, la réaction de NiS

sur $NiSO_4$ conduit à $Ni_3S_2$ qui, à son tour, réagit sur l'excès de sulfate présent; la réaction se passerait en deux temps superposés, les produits de la première réaction $Ni_3S_2$ et $NiSO_4$ étant à leur tour utilisés dans la seconde réaction.



1er temps : $3NiS + 9NiSO_4 \rightarrow 2NiO + Ni_3S_2 + 7NiSO_4 + 3SO_2$;
2e temps : $Ni_3S_2 + 7NiSO_4 \rightarrow 10NiO + 9SO_2$.

Finalement, lorsque la totalité de la réaction a eu lieu, nous n'observons que son bilan : $3(NiS + 3NiSO_4) \rightarrow 3(4NiO + 4SO_2)$ qui n'est autre que la réaction (III) antérieurement signalée (1).

*Étude cinétique.* — A partir des courbes thermogravimétriques à température constante relatives à la réaction $Ni_3S_2 + 7NiSO_4$, nous avons déterminé la vitesse $v$ aux différents instants de réaction. En appelant $\alpha$ la fraction de substance non transformée au temps $t$, nous avons cherché une relation entre $v$ et $\alpha$, guidés par l'allure parabolique des enregistrements. L'équation simple de la forme $v = k\alpha^n$ n'est pas vérifiée. Par contre, nous pouvons envisager que l'avancement de la réaction est limité par la diffusion des particules réagissantes à travers la couche des produits formés autour de chaque grain supposé approximativement sphérique. Par analogie avec le cas d'une réaction du type solide + gaz précédemment étudiée (3), on peut alors écrire que la vitesse de réaction est proportionnelle au flux des particules à travers le volume des produits de réaction. Ceci conduit à une expression de la vitesse

$$v = -\frac{d\alpha}{dt} = \frac{kD\alpha^{\frac{1}{3}}}{1-\alpha^{\frac{1}{3}}}$$

ou encore à la relation

$$\alpha - \frac{3}{2}\alpha^{\frac{2}{3}} = kDt + \text{Cte}$$

qui est vérifiée.

L'aspect cinétique de l'interaction entre NiS et $NiSO_4$ s'interprète d'une manière identique.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) I. Kushima et N. Asano, *Nippon Kogyo Kaishi*, 73, 1957, p. 103-108.

(2) G. Pannetier et J.-L. Abegg, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1784; *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 186.

(3) G. Pannetier, J.-L. Abegg et J. Guénot, *Bull. Soc. Chim.* 1961, p. 2116.

*(Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)*

COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES. — *Sur une nouvelle préparation du dichlorure de bis-cyclopentadiénylzirconium.* Note de MM. **Edmond Samuel** et **Ralph Setton**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le cyclopentadiényllithium est utilisé pour préparer le dichlorure de bis-cyclopentadiénylzirconium avec un bien meilleur rendement que celui obtenu par la méthode au cyclopentadiénylsodium couramment utilisée jusqu'à maintenant.

Les dérivés du type $(C_5H_5)_2MX_2$ (où M=Ti, Zr et X=F, Cl, Br ou I) ont été le plus souvent préparés par deux méthodes :

1. Action de l'halogénure métallique sur l'halogénure du cyclopentadiénylmagnésium dans l'éther éthylique ou le benzène.

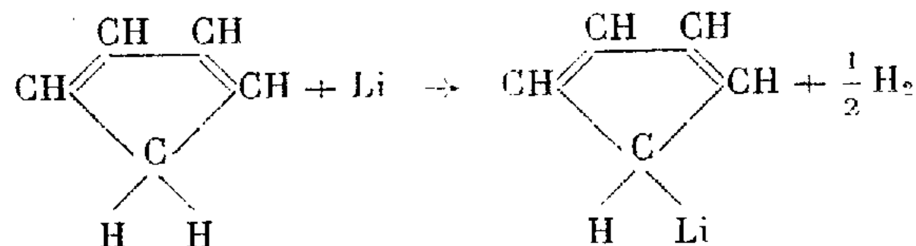
2. Action de l'halogénure métallique sur le dérivé sodé du cyclopentadiène dans le tétrahydrofurane (T. H. F.).

Ainsi ces deux méthodes sont décrites par Wilkinson [1] comme étant des méthodes générales de préparation de ces dérivés. Pour M=Zr, les données expérimentales sont relatives au seul dibromure; il obtient pour ce composé un rendement de 30 %. D. S. Breslow [2] fait appel à la deuxième méthode pour préparer le dichlorure. Une variante de cette même méthode est utilisée par Summers et Uloth [3] pour préparer le dérivé dichloré du titane à partir du cyclopentadiényllithium, ce dernier ayant été lui-même préparé par action du *n*-butyllithium sur le cyclopentadiène. La préparation dure plusieurs jours, et le rendement obtenu est de 71 %.

Nous voulons signaler la préparation du dichlorure de bis-cyclopentadiénylzirconium à partir du lithium, du cyclopentadiène et du tétrachlorure du métal. Cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide tout en donnant un excellent rendement.

La réaction est supposée avoir lieu en deux stades :

1. Formation du cyclopentadiényllithium par substitution de l'hydrogène mobile (acide) du cyclopentadiène par un atome de lithium :




2. Réduction du tétrachlorure de zirconium par le cyclopentadiényllithium avec formation du composé :



$$2C_5H_5Li + ZrCl_4 \rightarrow (C_5H_5)_2ZrCl_2 + 2LiCl.$$

2,5 g de lithium (laminé en feuillets très minces sous huile de paraffine puis lavés au T. H. F.) sont introduits dans un ballon de 500 ml à trois cols, muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et contenant 250 ml de T. H. F. anhydre. Le ballon est plongé dans un bain d'eau à la température ambiante et un dispositif est adapté pour maintenir une atmosphère d'azote pendant la suite des opérations. 35 ml de cyclopenta-

diène fraîchement distillé sont introduits dans l'ampoule à brome et ajoutés goutte à goutte, tout en agitant fortement. La réaction ne tarde pas à démarrer et, peu après, le dégagement d'hydrogène commence. L'addition du cyclopentadiène dure environ 3 h, et à la fin de cette réaction il reste encore quelques morceaux de lithium n'ayant pas réagi. On ajoute encore 100 ml de T. H. F. et l'on plonge le ballon dans un bain de glace. On introduit alors 40 g de Zr $Cl_4$ fraîchement sublimé, en plusieurs fractions, à intervalles de 20 mn environ et pendant 2 h, tout en maintenant une très forte agitation. Une réaction très vive, accompagnée d'un changement de couleur, a lieu dès la première addition. L'agitation est continuée pendant 1 h à la température ambiante, puis enfin 2 h au reflux du solvant. Le courant d'azote est alors arrêté, et le T. H. F. chassé sous vide; le résidu solide est ensuite extrait au Soxhlet avec du benzène ou du chloroforme pendant 3 h. Par refroidissement de la solution limpide, le produit cristallise en gros cristaux jaune paille.

On obtient ainsi 37 g de $(C_5H_5)_2ZrCl_2$, soit 75 % du rendement théorique.

Le produit est purifié et obtenu incolore par lavage de la solution chloroformique à l'acide chlorhydrique concentré, décantation et recristallisation.

Point de fusion : 238°C avec décomposition.

Le chlore est dosé en dissolvant le produit dans l'alcool et en faisant un titrage potentiométrique avec une solution de nitrate d'argent dans l'alcool.

Pourcentage de chlore trouvé : 24,9 %; calculé : 24,2 %.

Un autre essai effectué avec des quantités légèrement différentes (Li, 3 g; $C_5H_6$, 32 ml; Zr $Cl_4$; 45 g; T. H. F.; 300 + 100 ml) nous a donné 40 g de $(C_5H_5)_2ZrCl_2$; soit 70 % du rendement théorique.

Pour préparer ce composé nous avions également essayé la méthode au sodium qui, jusqu'ici était considérée comme donnant les meilleurs résultats pour la préparation des complexes cyclopentadiéniques de la série du ferrocène. Nous nous sommes aperçus que d'une part le rendement de plusieurs préparations n'a jamais dépassé 35 %; d'autre part la formation du cyclopentadiénylsodium est plus lente que celle du cyclopentadiényllithium et exige environ deux fois la quantité théorique de cyclopentadiène (ce qui peut s'expliquer par l'hydrogénation partielle de ce dernier) alors que pour former le dérivé lithié il suffit d'utiliser un excès de 10 à 20 % de la quantité stœchiométrique de cyclopentadiène.

(1) G. Wilkinson et J. M. Birmingham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4281.
(2) D. S. Breslow, U. S. Patent n° 2.924.359, 9 février 1960.
(3) L. Summers et R. Uloth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3604.

(*Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la conformation des cis-hydrindanediols*-5.6. Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Pierre F. G. Nau**, Mme **Josette Nau** et M. **Claude François**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les trois cis-hydrindanediols-5.6 ont été synthétisés dans le but d'étudier la conformation du squel tte cis-hydrindanique. L'analyse infrarouge de la liaison hydrogène intramoléculaire et la cinétique de la réaction d'oxydation au tétracétate de plomb (réaction de Criegee) permettent d'exclure l'existence de formes flexibles (en particulier bateau) pour le noyau cyclohexanique et d'attribuer à celui-ci une forme chaise déformée.

Le noyau cyclohexanique peut exister sans tension, soit sous forme chaise rigide (I), soit sous une infinité de formes flexibles, se déduisant les unes des autres par libre rotation autour des liaisons carbone-carbone, et dont la forme croisée (II) et le bateau classique (III) sont les deux cas limites.

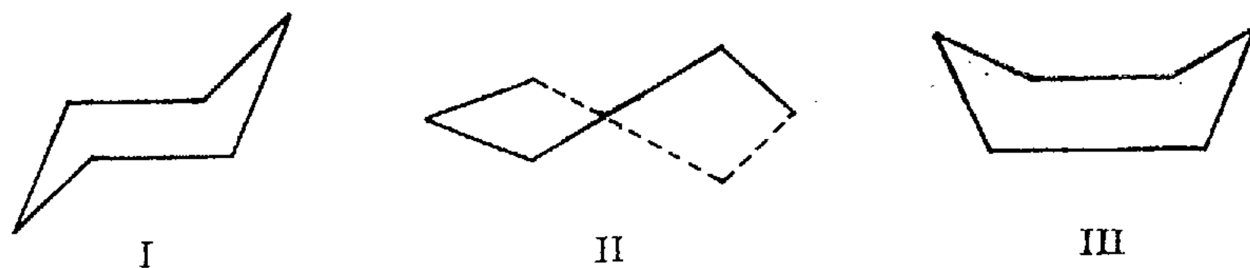



Fig. A.

Les dérivés cyclohexaniques sont généralement en conformation chaise, privilégiée du point de vue énergie de non-liaison, mais cette conformation risque d'être modifiée par l'accolement d'un second noyau. Ainsi la fusion cis d'un cycle plan, tel $C_5$, se fait sans tension avec un cyclohexane bateau, alors qu'avec une forme chaise ce même accolement nécessite un rapprochement des liaisons *ea*, entraînant *ipso facto* une déformation du noyau $C_6$ analogue à celle des composés cyclohexéniques en semichaise.

Le cis-hydrindane sera-t-il donc sous une forme exempte de tension, c'est-à-dire bateau, ou bien présentera-t-il une conformation chaise, tendue certes, mais favorisée au point de vue énergie de non-liaison ?

Telle est la question que nous nous sommes posée et qui, jusqu'à ce jour, n'avait pas reçu de réponse satisfaisante, certains auteurs défendant la conformation chaise ([1]), ([2]), d'autres la forme bateau ([3]).

Pour répondre à cette question, nous avons entrepris l'étude conformationnelle des cis-hydrindanediols-5.6, inconnus, que nous avons abordée par deux méthodes : l'analyse infrarouge et la cinétique de la réaction d'oxydation de Criegee.

*Synthèse des cis-hydrindanediols*-5.6. — La théorie prévoit trois isomères : deux cis, inactifs par nature, (IV) et (V) et un couple d. l. trans (VI) :

Ces trois diols apparaissent simultanément par hydrogénation au nickel Raney W 5 (150°-120 A) de l'indanediol-5.6 F 116° (4). Cette réduction conduit exclusivement à la série cis-hydrindanique car l'oxydation permanganique du mélange de diols donne exclusivement l'acide cyclopentane-cis-diéthyloïque-1.2, F 173°.

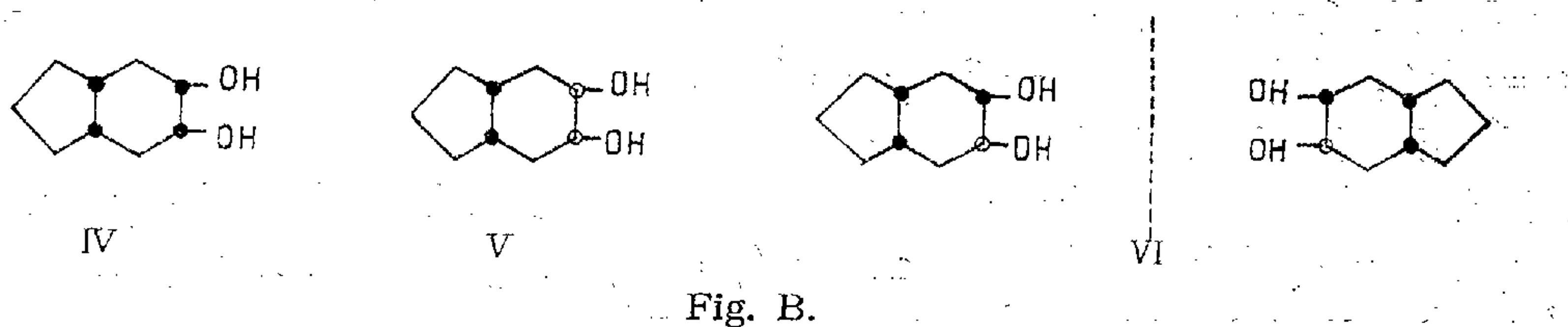



Fig. B.

Les diols cis sont séparés de ce mélange par cétalisation avec l'acétone (complexe acétonique); l'hydrolyse chlorhydrique de ce complexe, $É_{13}$ 118-120°, fournit les deux diols cis, F 134 et 79°, dont la disposition des hydroxyles par rapport à la chaîne pentagonale n'a pas pu être précisée.

Le diol trans, non combiné à l'acétone, est séparé du cétal par distillation, $É_{2}$ 128-130°, F 78°.

*Étude conformationnelle*. — L'analyse infrarouge et l'étude cinétique de l'oxydation au tétracétate de plomb permettent d'apprécier la distance relative des groupements hydroxyles des α-diols, et, de ce fait, apportent des renseignements sur la conformation de ces molécules.

En effet, suivant la conformation du noyau cyclohexanique, l'angle $\varphi$ des valences C—OH (vu en projection de Newman) est :

*forme chaise*, diols cis : *ea* — *ae*, $\varphi = 60°$; diol trans *ee*, $\varphi = 60°$; *aa*, $\varphi = 180°$;

*formes flexibles*, diol cis : 0° (bateau III) $\leq \varphi \leq$ 33°,8 (forme croisée II); diol trans : 86°,2 (forme croisée II) $\leq \varphi \leq$ 120° (bateau III) $\leq \varphi \leq$ 153°,8 (forme croisée II).

La mesure de l'angle $\varphi$ est un moyen de déterminer la conformation du cycle.

*Analyse infrarouge*. — Le déplacement $\Delta\nu$ de la bande OH associé ($\nu_2$) correspondant à la liaison intramoléculaire H... OH par rapport à la bande OH libre ($\nu_1$) est fonction de la distance L des hydroxyles et L. P. Kuhn (5) a établi la formule empirique :

$$\Delta\nu_{\text{cm}^{-1}} = \frac{250}{L_{\text{Å}}} - 74.$$

Un calcul trigonométrique permet de relier L à $\varphi$ et par suite $\varphi$ à $\Delta\nu$.

*cyclohexanediols*-1.2, cis : $\Delta\nu = 39$, $\varphi = 53° \pm 5$; trans : $\Delta\nu = 32$, $\varphi = 62° \pm 5$;

*cis-hydrindanediols*-5.6, cis F 134° : $\Delta\nu = 31$, $\varphi = 64° \pm 5$; cis F 79° : $\Delta\nu = 44$, $\varphi = 43° \pm 5$ et trans F 78° : $\Delta\nu = 33$, $\varphi = 61° \pm 5$.

Les valeurs de $\varphi$ ainsi trouvées permettent d'exclure, pour le noyau cyclohexanique, toutes les formes flexibles depuis le bateau vrai jusqu'à la forme croisée. Ce noyau présente donc une conformation chaise déformée analogue à celle des composés cyclohexéniques.

Ces résultats sont en plein accord avec les conclusions de M. D. E. Ali et L. N. Owen ([6]) concernant les tétralinediols-2.3 (diols cis $\Delta\nu = 32$ $\varphi = 62°$; diol trans $\Delta\nu = 32$, $\varphi = 62°$).

*Étude cinétique de la réaction de Criegee.* — La vitesse de réaction est liée à la distance relative des groupements —OH. Les diols cis-cyclopentaniques ou cyclohexaniques bateau ($\varphi = 0$) réagissent très rapidement et l'on observe un rapport $k_{cis}/k_{trans}$ très élevé.

| | cis. | $K_{25°}$. | trans. | $\frac{k_{cis}}{k_{trans}}$. |
|---|---|---|---|---|
| Cyclopentanediols-1.2....... | | >40 000 | 12,8 | > 3 000 |
| Cyclohexanediols-1.2 ....... | | 9,55 | 0,398 | 24 |
| cis-hydrindanediols-5.6...... | 12,5 | 83,0 | 0,69 | 18 et 120 |
| | (F 134°) | F 79°) | (F 78°) | |

Bien que ces résultats doivent être interprétés avec la plus grande prudence, car le mécanisme réactionnel est mal connu, ils montrent une analogie de structure entre les hydrindanediols et les cyclohexanediols en chaise. Ils permettent, de toutes façons, d'exclure la forme bateau ($\varphi = 0$) pour les deux cis-hydrindanediols-cis.

*En conclusion*, les deux méthodes utilisées sont concordantes; elles excluent l'existence de formes flexibles pour le noyau cyclohexanique des hydrindanediols et laissent penser que le squelette hydrindanique, dans ces molécules, est en conformation chaise déformée.

(*) Séance du 18 décembre 1961.


(1) W. G. Dauben et J. Jiu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4426.
(2) E. L. Eliel et C. Pillar, *ibid.*, 77, 1955, p. 3600.
(3) A. S. Dreiding, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 992.
(4) W. H. Mills et I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 2510.
(5) L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2492 et 76, 1954, p. 4323.
(6) M. D. E. Ali et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1066.

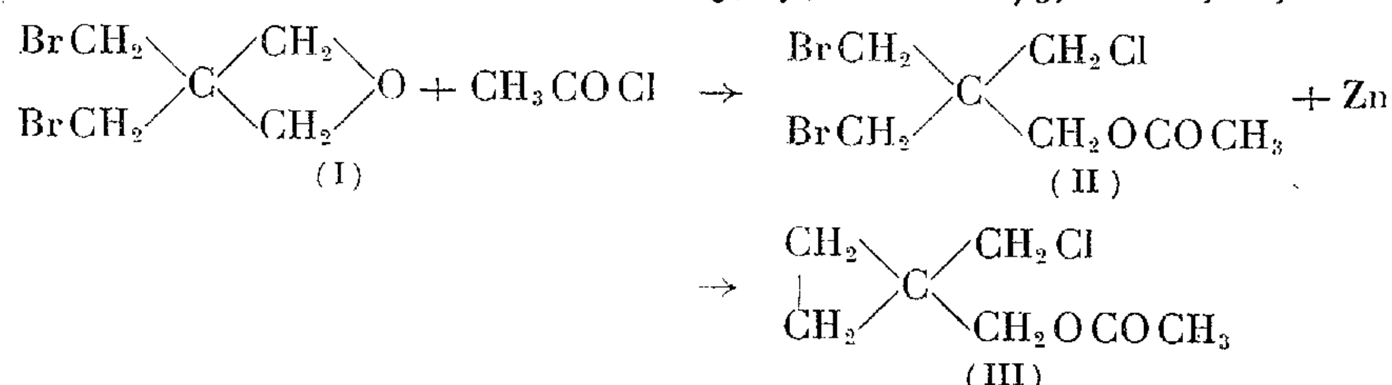

(*Laboratoire de Chimie organique,*
*Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques dérivés du cyclopropanediméthanol-1.1.* Note (*) de MM. **Bernard Chamboux, Yves Étienne** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

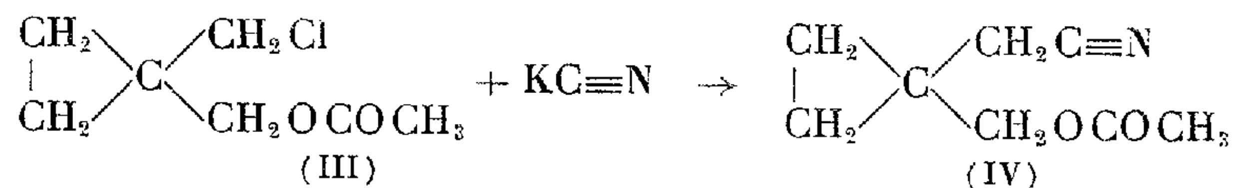
Les auteurs ont étudié la préparation du formal cyclique, du dicarbamate, du paratoluènesulfonate de ce diol, ainsi que celle du cyclopropanediacétonitrile-1.1 et de deux esters mixtes.

Dans une Note précédente [1], les auteurs annonçaient l'étude de l'enlèvement d'atomes de chlore dans des solvants à points d'ébullition plus élevés que l'alcool éthylique, dans le but d'obtenir la formation du cycle cyclopropanique. La non-réactivité de cet halogène a été démontrée par des échecs répétés, au cours de très nombreux essais par les méthodes habituelles. Des procédés plus énergiques (par exemple sodium dans le dioxanne) ne permettent pas d'isoler de façon satisfaisante les composés recherchés. D'ailleurs cette différence de réactivité entre les halogènes chlore et brome est mise en évidence par l'obtention de dérivés dissymétriques du cyclopropanediméthanol-1.1, ces derniers n'ayant pu être obtenus directement à partir de ce diol.

Par ouverture à l'aide de chlorure d'acétyle à 0°C du bis (bromométhy)-3.3 oxétanne (I), en présence de chlorure de zinc, on obtient avec un rendement de 94 %, un ester mixte du pentaérythritol (II) $É_{20}$ 166°C. Analyse : $C_7H_{11}O_2Br_2Cl$, calculé %, Cl 11; Br 49,57; trouvé %, Cl 11,21; Br 49.

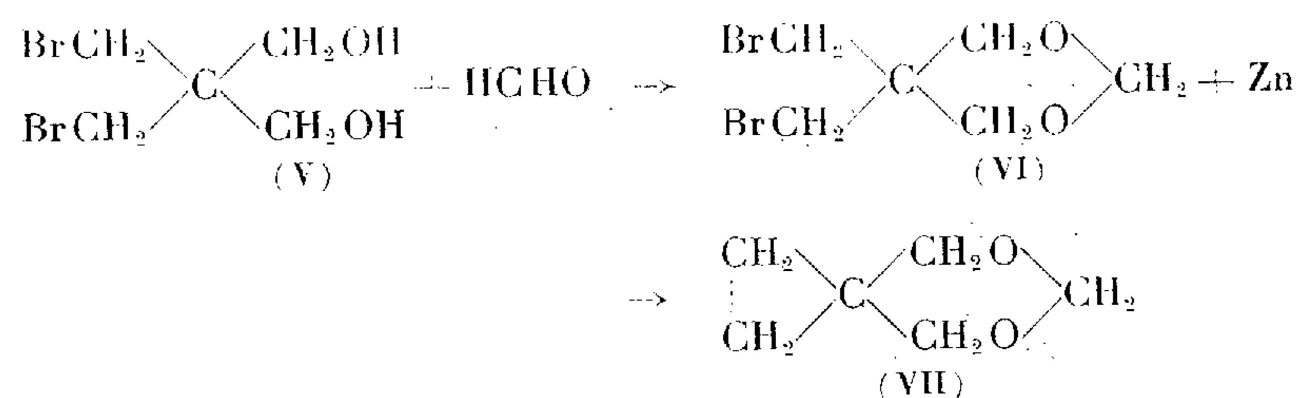



Par traitement par la poudre de zinc dans l'alcool éthylique à 90° GL, le produit précédent donne l'ester acétique du chlorométhyl-1 cyclopropaneméthanol, (III) avec un rendement voisin de 60%. Ce composé incolore, d'odeur agréable, insoluble dans l'eau, s'altère rapidement. $É_{13}$ 80°C; $n_D^{20}$ 1,449.




Par réaction du cyanure de potassium sec sur ce dérivé (III), en solution dans le diméthylsulfoxyde à 100°C pendant 1 h, on obtient l'acétoxyméthyl-1 cyclopropaneacétonitrile, (IV) avec un rendement de 53 %. $É_{13}$ 117°C; $n_D^{20}$ 1,4505. Analyse : $C_8H_{11}O_2N$, calculé%, N 9,15; trouvé %, N 8,62.

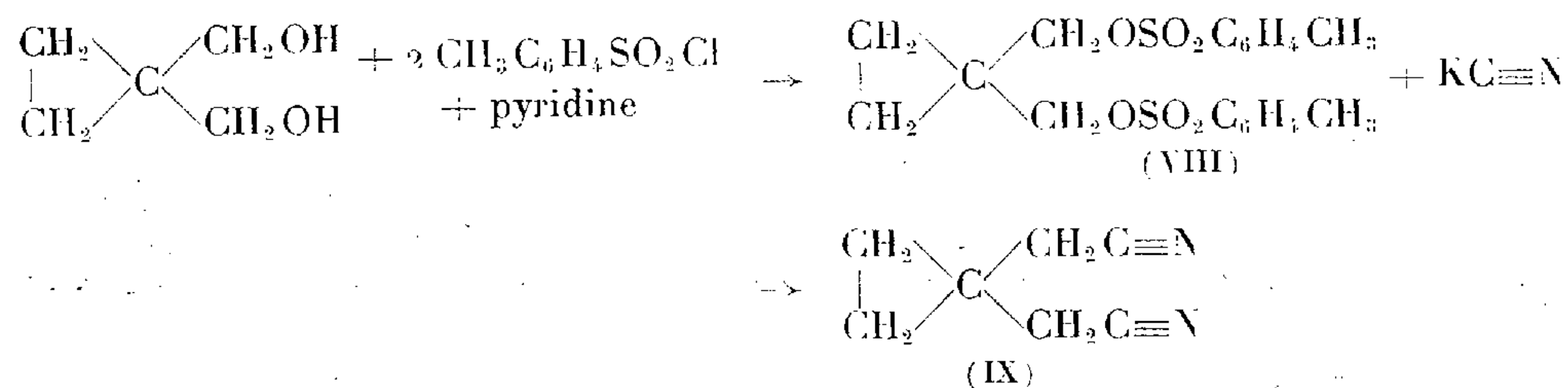
D'autre part, par réaction sur la dibromhydrine du pentaérythritol (V), soit d'une solution de formaldéhyde à 40 %, soit d'une solution de trioxyméthylène dans le tétrahydrofuranne, en présence d'acide chlorhydrique, nous avons obtenu le bis-(bromométhyl)-5.5 dioxanne-1.3 (VI) avec un rendement de 80 %. $É_{17}$ 155°C; $n_D^{20}$ 1,54.



Celui-ci, sous l'influence de la poudre de zinc dans l'alcool éthylique à 90° GL, donne avec un rendement de 65 % le dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane (VII). $É_{760}$ 146°C; $n_D^{20}$ 1,4501; analyse : $C_6H_{10}O_2$, calculé %, C 63,15; H 8,76; O 28; trouvé %, C 62,50; H 8,83; O 28,31.

Le dicarbamate du cyclopropanediméthanol-1.1 est à son tour préparé avec un rendement de 85 % en traitant le diol par un excès de cyanate de sodium en suspension dans un fort excès de chloroforme refroidi à 0°C et saturé par un courant d'acide chlorhydrique sec durant 6 h ([2]). Le composé est recristallisé dans l'eau. F 223°C. Analyse $C_7H_{12}O_4N_2$; calculé %, C 44,68; H 6,38; N 14,89; trouvé %, C 44,46; H 6,54; N 14,79.

On a également obtenu avec un rendement de 95 % le di-*p*-toluènesulfonate du cyclopropanediméthanol-1.1 (VIII) par addition en petites portions de 0,25 molécule de chlorure de *p*-toluène sulfonyle dans une solution de 10,2 g (0,1 molécule) de diol dans 40 ml de pyridine maintenue à 0°C. Cette méthode a été inspirée par les travaux de Nelson et ses collaborateurs ([3]). Le produit est recristallisé dans un mélange acétone-eau. F 114°C; analyse : $C_{19}H_{22}S_2O_6$; calculé %, S 15,62; trouvé %, S 15,72.



Le di-*p*-toluènesulfonate (VIII) précédent chauffé pendant 100 h à 90°C en présence d'un fort excès de cyanure de potassium sec (10 mol pour 1 mol) en suspension dans le diméthylsulfoxyde se transforme en cyclopropanediacétonitrile-1.1 (IX) avec un rendement de 70 %. $É_{11}$ 140°C; $n_D^{20}$ 1,4578. Analyse : $C_7H_8N_2$; calculé %, N 23,32; trouvé %, N 22,46.

Par contre les dérivés dihalogénés, bis-(chlorométhyl)-1.1 cyclopropane ([1]) et bis-(bromométhyl)-1.1 cyclopropane ([1]), dans les mêmes conditions

expérimentales donnent des rendements nettement inférieurs; le bis-(chlorométhyl)-1.1 cyclopropane conduit au cyclopropanediacétonitrile-1.1 avec un rendement de 45 % et le bis-(brométhyl-)1.1 cyclopropane conduit au même corps avec un rendement de 53 %.

L'obtention du cyclopropanediacétonitrile-1.1 et de l'acétoxyméthyl-1 cyclopropaneacétonitrile permettra de fabriquer les amines, aldéhydes et acides correspondants qui n'ont pu jusqu'ici, être préparés par les méthodes habituelles.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) B. CHAMBOUX, Y. ÉTIENNE et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 255.

(2) Société Lepetit, brevet français n° 1.215.529, 1960.

(3) E. R. NELSON, M. MAIENTAL, L. A. LANE et A. A. BENDERLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3467.

(4) YA. M. SLOBODIN et I. N. SHOKHOR, *Chem. Abst.*, 46, 1952, 6598f.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
*11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les oxétannes dans la réaction de Grignard en tant que solvants et réactifs.* Note (*) de M^lle **Thérèse Cuvigny** et M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

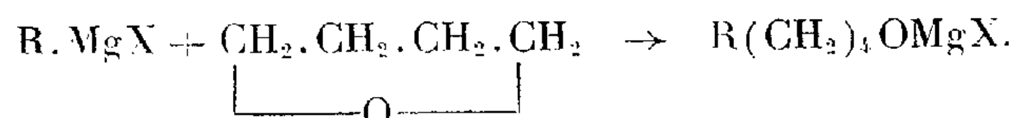
La réaction de Grignard s'effectue dans les oxétannes mais ceux-ci réagissent ensuite sur le magnésien. L'action de divers magnésiens préformés a conduit aux alcools; les rendements ne sont satisfaisants qu'avec les magnésiens aryliques.

La préparation des magnésiens aryliques, vinyliques [1] et acétyléniques [2] exige un solvant plus basique que l'éther. On utilise les oxydes cycliques $(CH_2)_nO$, notamment le tétrahydrofuranne ($n = 4$) (T. H. F.) ou le tétrahydropyranne ($n = 5$).

La basicité des éthers cycliques se classe dans l'ordre suivant de $n$ [3] :

$$3 > 4 \simeq 5, \gg 2$$

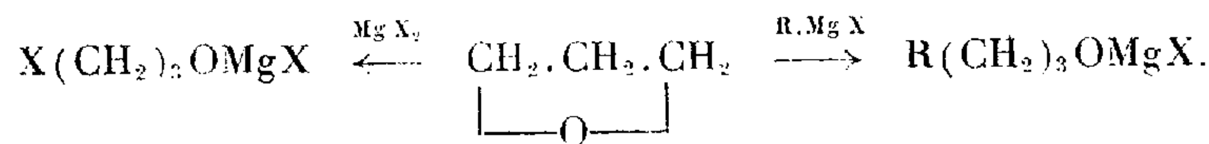
qui laisse supposer que ces mêmes magnésiens doivent pouvoir être préparés dans les oxétannes ($n = 3$). Encore faut-il que le « solvant » présente une stabilité suffisante pour ne pas réagir sur le Grignard formé; cette stabilité varie dans le même sens que $n$. Cette double condition est satisfaite dans le tétrahydrofuranne ($n = 4$), lequel ne réagit sur les magnésiens aliphatiques linéaires que vers 200° [4] :



$$R.MgX + CH_2.CH_2.CH_2.CH_2 \text{ (cycle par O)} \rightarrow R(CH_2)_4OMgX.$$

Dans le méthyl-2 oxétanne l'attaque du magnésium a lieu avec les bromures saturés, $C_6H_5Br$, $CH_3.CH{=}CHBr$.... Il se fait dans une première phase le magnésien normal (test de Gilman positif). Mais, la réaction devient vite très vive et celui-ci réagit sur le solvant. Les produits obtenus sont identiques à ceux fournis par la condensation du magnésien préformé sur l'oxétanne.

Cette réaction, étudiée en milieu éther [5], donne des rendements de 80 % avec les magnésiens ou lithiens aryliques et de l'ordre de 25-30 % en série aliphatique où le taux d'halohydrine-1.3 est notable.



$$X(CH_2)_3OMgX \xleftarrow{MgX_2} CH_2.CH_2.CH_2 \text{ (cycle par O)} \xrightarrow{R.MgX} R(CH_2)_3OMgX.$$

Le remplacement de l'éther par le T. H. F., moins basique que l'oxétanne, nous a conduits aux mêmes conclusions. Mais les magnésiens vinyliques, dont le comportement rappelle souvent celui des aryliques, ont donné des rendements assez faibles (30 à 40 %). Ce rendement a été de 36 % avec le cyclohexényl-1 lithium et 60 % avec $CH_2{=}CH.CH_2.MgCl$.

TABLEAU I.

| Composition. | R. | É/p. | $d_4^t$. | $n_D^t$. | C % calc. | C % tr. | H % calc. | H % tr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_{12}O$....... | $CH_3.CH{=}CH-$ | 71/16 | 0,863/18 | 1,4489/18 | 72,00 | 72,36 | 12,00 | 12,57 |
| $C_6H_{12}O$....... | $CH_2{=}C(CH_3)-$ | 63/15 | 0,855/18 | 1,4425/18 | 72,00 | 71,98 | 12,00 | 12,23 |
| $C_6H_{12}O$....... | $CH_2{=}CH.CH_2-$ | 64/15 | 0,855/18 | 1,4366/18 | 72,00 | 71,74 | 12,00 | 12,02 |
| $C_7H_{16}O_2$ ([a])…. | $HO(CH_2)_4-$ | 150/13 | 0,971/16 | 1,4580/16 | 63,63 | 63,72 | 12,12 | 11,92 |
| $C_8H_{18}O_2$...... | $CH_3O(CH_2)_4-$ | 110/13 | 0,909/19 | 1,4369/19 | 65,75 | 65,79 | 12,32 | 11,89 |
| $C_{10}H_{20}O_3$ ([b])…. | $CH_3.C.(CH_2)_3-$ (O O, cycle dioxolane) | 150/14 | 1,010/18 | 1,4550/18 | 63,83 | 63,60 | 10,63 | 10,84 |
| $C_9H_{16}O$........ | (cyclohexényle) | 111/14 | 0,954/18 | 1,4991/18 | 77,14 | 77,67 | 11,42 | 11,21 |
| $C_{22}H_{22}O$....... | $(C_6H_5)_3.C-$ | F 240° | – | – | 87,41 | 87,97 | 7,28 | 6,36 |

([a]) Préparé par (tétrahydropyranyle)—$O(CH_2)_4MgCl$.

([b]) » » $CH_3.C.(CH_2)_3MgCl$ (O O, cycle dioxolane).

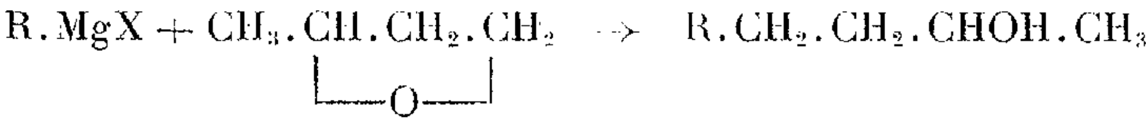
TABLEAU II.

| Composition. | R. | É/p. | $d_4^t$. | $n_D^t$. | C % calc. | C % tr. | H % calc. | H % tr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{14}O$....... | $CH_3.CH{=}CH-$ | 62/15 | 0,848/18 | 1,4430/18 | 73,68 | 73,69 | 12,28 | 12,48 |
| $C_7H_{14}O$....... | $CH_2{=}C(CH_3)-$ | 61/16 | 0,853/18 | 1,4414/18 | 73,68 | 73,46 | 12,28 | 12,25 |
| $C_8H_{16}O$....... | $(CH_3)_2C{=}CH-$ | 75/15 | 0,851/18 | 1,4509/18 | 75,00 | 75,47 | 12,50 | 12,87 |
| $C_7H_{14}O$....... | $CH_2{=}CH.CH_2$ | 63/16 | 0,846/18 | 1,4372/18 | 73,68 | 73,71 | 12,28 | 12,14 |
| $C_7H_{16}O$....... | $C_3H_7-$ | 64/12 | 0,823/20 | 1,4240/20 | 72,41 | 72,39 | 13,79 | 14,01 |
| $C_{10}H_{14}O$....... | $C_6H_5-$ | 122/14 | 0,983/21 | 1,5184/21 | 80,00 | 80,72 | 9,35 | 9,33 |
| $C_{11}H_{16}O$....... | $C_6H_5.CH_2-$ | 129/14 | 0,971/18 | 1,5217/18 | 80,48 | 80,78 | 9,75 | 9,74 |
| $C_4H_9BrO$..... | Br— | 74/12 | 1,468/18 | 1,4790/18 | 31,37 | 31,73 | 5,88 | 5,89 |
| | | | | | Br % : calc. 52,28; tr. 52,37 | | | |

TABLEAU III.

| Composition. | Formule. | É/p. | $d_4^t$. | $n_D^t$. | C % calc. | C % tr. | H % calc. | H % tr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{14}O_2$...... | $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}C(CH_2)_3OH$ | 104/0,05 | 0,992/21 | 1,4712/21 | 67,60 | 67,81 | 9,86 | 10,06 |
| $C_9H_{16}O_2$...... | $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}C(CH_2)_4OH$ | 110/0,01 | 0,977/20 | 1,4749/20 | 69,23 | 68,97 | 10,25 | 10,10 |

*Alcools* $R(CH_2)_3OH$ (I) (tableau I). — Dans le méthyl-2 oxétanne les rendements sont encore plus faibles. Il se fait surtout l'alcool secondaire (II) :




*Alcools* $R.CH_2.CH_2.CHOH.CH_3$ (II) (tableau II). — Les alcools $R.CH_2.CH_2.CHOH.A$ ($A = H$ et $CH_3$), souillés par les halohydrines-1.3,

ne peuvent être obtenus purs, si R est léger, que par distillation sur potasse en poudre.

Dans le cas où R est un reste acétylénique vrai ($-C\equiv CH$ et $-CH_2.C\equiv CH$) ils ont été transformés en glycols (III) par condensation avec l'acétone.

*Glycols* (III) (tableau III). — *En résumé*, l'action des magnésiens et lithiens sur les oxétannes ne constitue une méthode de préparation satisfaisante d'alcools que si l'organométallique est arylique. L'attaque directe du magnésium par des bromures divers (aliphatiques, aryliques, vinyliques) conduit au même résultat; elle fournit, semble-t-il, des produits plus purs et des rendements plus élevés (comptés sur le bromure).

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.

(2) H. NORMANT et TH. CUVIGNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1447.

(3) M. TAMRES et Sr M. BRANDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2134.

(4) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 728.

(5) S. SEARLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 125.

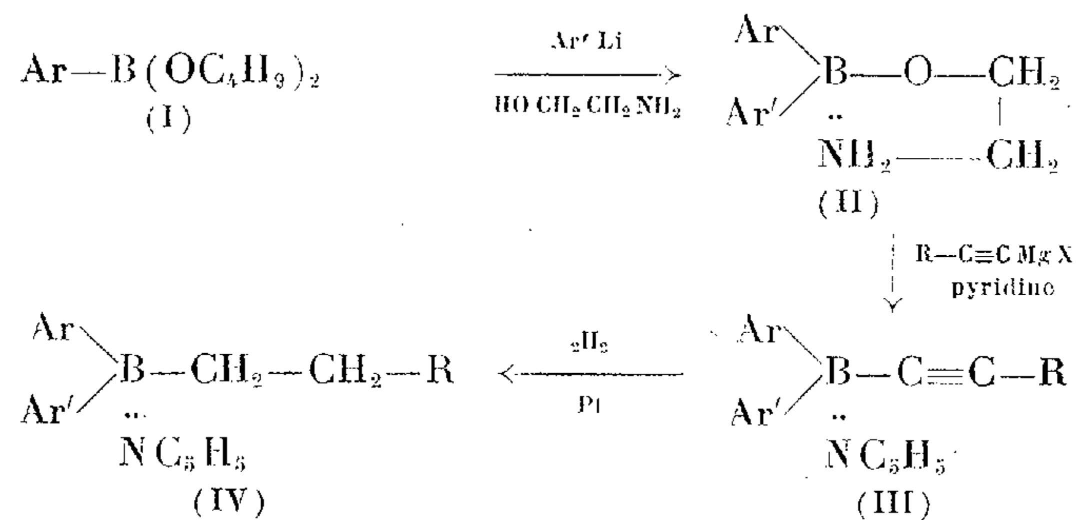
(*Laboratoire de Synthèse organique, Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés acétyléniques du bore.* Note (*) de M[lles] **Danielle Giraud**, **Josette Soulié** et M. **Paul Cadiot**, présentée par M. Georges Champetier.

Divers composés acétyléniques et vinylacétyléniques du bore peuvent être préparés par synthèse magnésienne, soit à partir de diarylborinates d'aminoéthyle, soit à partir du phényldichlorobore. Certains des composés décrits contiennent un atome de bore substitué par trois radicaux différents.

Nous avons récemment décrit [1] une méthode de préparation de diphénylalcynylbores, pyridine (III, $Ar = Ar' = C_6H_5$) et par hydrogénation ultérieure de diphénylalkylbores, pyridine (IV, $Ar' = Ar = C_6H_5$). Devant l'intérêt croissant soulevé par la chimie des dérivés du bore, nous n'avons pas manqué de généraliser ce procédé [2], [3]. Dans le présent travail, nous décrivons les résultats obtenus dans trois séries particulières : les acétyléniques (III), les vinylacétyléniques (V) et les diacétyléniques (VI).

*Diarylalcynylbores, pyridine* (III). — Le schéma suivant résume les réactions utilisées :

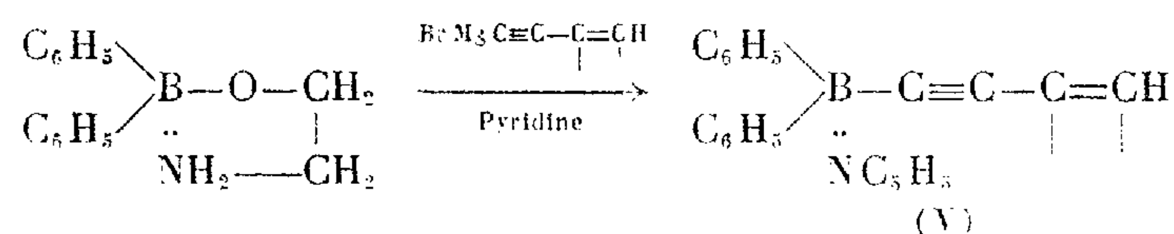



| | | Ester (II) | | | Acétylénique (III) | | Saturé (IV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ar. | Ar'. | Rdt (%). | F (°C). | R. | Rdt (%). | F (°C). | F (°C). |
| | | | | H— | 27 | 137 | – |
| $C_6H_5$— | $o.CH_3C_6H_4$— | 146 | 50 | $C_6H_5$— | 50 | 141 | 96 |
| | | | | $CH_3$— | 20 | 138 | – |
| | | | | H— | 32 | 117 | – |
| $C_6H_5$— | $m.CH_3C_6H_4$— | 165 | 45 | $C_6H_5$— | 89 | 125 | 114 |
| | | | | $CH_3$— | 38 | 145 | – |
| | | | | H— | 50 | 128 | – |
| $C_6H_5$— | $p.CH_3C_6H_4$— | 164 | 30 | $C_6H_5$— | 63 | 145 | 108 |
| | | | | $CH_3$— | 47 | 138 | – |
| | | | | H— | 38 | 153 | – |
| $p.CH_3C_6H_4$— | $p.CH_3OC_6H_4$— | 171 | 36 | $C_6H_5$ | 46 | 160 | 113 |
| | | | | $CH_3$— | 55 | 160 | – |

Le point de départ est un arylboronate de *n*-butyle (I), dont la synthèse est maintenant classique ([4]), ([5]). Ce dernier par réaction avec un aryllithium fournit un acide diarylborinique qui est transformé directement dans le milieu réactionnel en ester aminoéthylique (II). Par double décomposition entre les esters (II) et divers magnésiens acétyléniques, il se forme des diarylalcynylbores (III) qui ont été stabilisés par la pyridine avant hydrolyse.

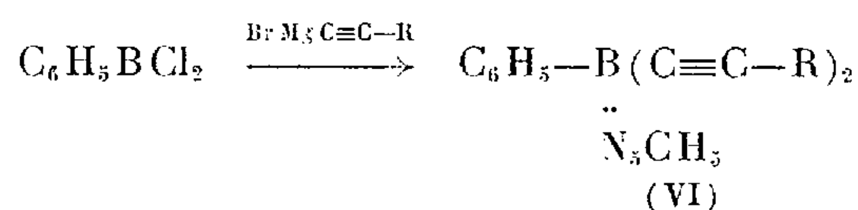
Les acétyléniques (III) sont hydrogénés catalytiquement sans difficulté en diarylalkylbores, pyridine (IV). Les composés (III) et (IV) comportent un atome de bore substitué par trois radicaux différents; de telles structures n'ont été que très rarement signalées ([6]).

*Diphényl-(alcényl-3 yne-1 yl)-bores, pyridine* (V). — Ces composés sont obtenus par réaction d'un magnésien vinylacétylénique sur le diphénylborinate d'aminoéthyle; ils ont été stabilisés par la pyridine :




| —C=C— | Vinylacétylénique (V) Rdt (%). | F (°C). | $\lambda_{max}$ (mµ). | (ε.10⁻³). |
|---|---|---|---|---|
| —CH=CH₂ | 41 | 130 | 228 | (17,5) |
| —C(CH₃)=CH₂ | 70 | 130 | 228 | (20) |
| [structure] | 60 | 163 | 233,5 | (16,5) |
| [structure] | 70 | 139 | 230 | (17) |
| [structure] (CH₃, CH₃ CH₃) | 60 | 154 | 233,5 | (15) |

*Phényldialcynylbores, pyridine* (VI). — Ils ont été préparés par double décomposition entre le phényldichlorobore et divers magnésiens acétyléniques, puis stabilisés par la pyridine :




| R. | Diacétylénique (VI) Rdt (%). | F (°C). | I. R. (cm⁻¹) ≡C—H. | —C≡C—. |
|---|---|---|---|---|
| —H | 15 | 120 | 3 260 | 2 050 |
| —$C_6H_5$ | 46 | 139 | – | 2 180 |
| —$CH_3$ | 39 | 158 | – | 2 220 |

L'examen des spectres infrarouge des composés obtenus nous a permis de caractériser les bandes B ← N vers 1 450 cm$^{-1}$, B—O vers 1 340 cm$^{-1}$ et N—H vers 3 400 cm$^{-1}$ déjà signalées (7), (8). Les vibrations —C≡C— n'apparaissent généralement pas dans le cas des composés alcynylés (III) et (V); par contre, elles sont nettes, parfois intenses, pour les dialcynylés (VI).

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J. SOULIÉ et A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 727.
(2) J. SOULIÉ, *Thèse*, Paris, 1961.
(3) D. GIRAUD, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.
(4) *Organic Synthesis Wiley*, 39, 1960, p. 3.
(5) K. TORSSELL, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1779.
(6) P. A. MC CUSKER, J. V. MARRA et G. F. HENNION, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1924.
(7) G. E. COATES et J. G. LIVINGSTONE, *J. Chem. Soc.*, 11, 1961, p. 4909.
(8) W. GERRARD, *The organic chemistry of baron* Academic, Press, 1961.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris.*)

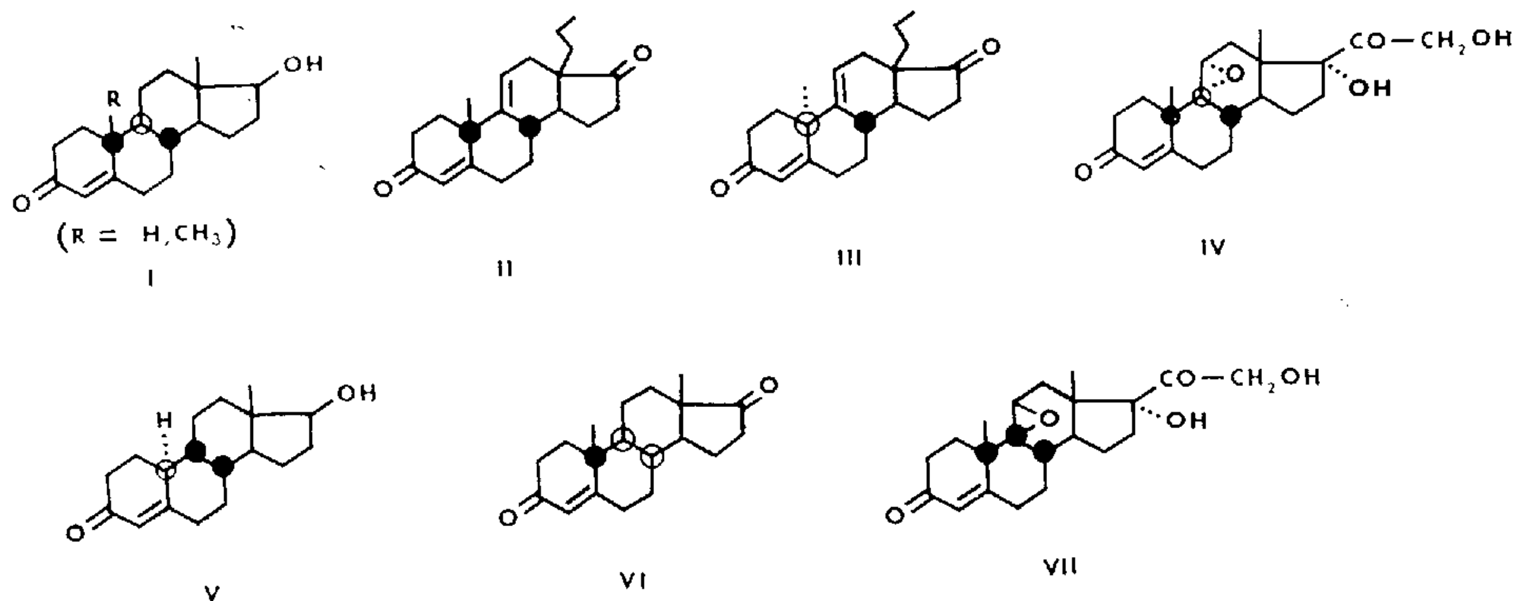
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le dichroïsme circulaire optique. Étude de diverses cétones insaturées cycliques.* Note (*) de MM. **Maurice Legrand** et **Roger Viennet**, présentée par M. Léon Velluz.

Le comportement dichroïque des cétones α, β-insaturées cycliques du type stéroïde se rapproche de celui des α-halogénocétones et des α, β-époxycétones. La contribution principale à l'asymétrie de la cétone n'étant ici fournie que par les électrons libres de la double liaison, tout se passe comme si les tensions dues à l'enchaînement cyclique rendaient dyssymétrique la distribution des charges de part et d'autre du plan de cette double liaison.

Les premières études effectuées en dispersion rotatoire sur l'asymétrie des cétones α, β-insaturées cycliques tendent à démontrer que la conformation du cycle voisin de celui supportant le chromophore joue un rôle plus important que s'il s'agit des analogues cétoniques saturés ([1]).

Pour préciser ce phénomène, à la suite de nos précédentes recherches ([2]), ([3]), ([4]), nous avons examiné le dichroïsme des stéroïdes I à VII, présentant tous un groupement $\Delta^4$-3-céto, mais différant entre eux par la jonction des noyaux A/B ou B/C.

1. L'allure des courbes de dichroïsme de ces divers produits est en fait constante, mis à part un léger déplacement bathochrome pour VII. Leur signe est négatif pour I, II, III et IV, positif pour V, VI et VII ([5]).




L'isomérie en 10 rencontrée dans les produits II et III ne semble pas agir sur le sens de l'asymétrie. Il en est de même avec les composés V et VII offrant une jonction cis-β, β entre les cycles B et C. Les modèles moléculaires montrent d'ailleurs que la présence de l'époxy-9.11-β, β (VII) implique pour le cycle C une forme demi-chaise, mais ne modifie pratiquement pas la conformation du cycle B.

Si l'on ne considère que l'orientation des centres 8, 9 et 10, les produits V et VI conduisent à une anomalie flagrante : bien que se présentant comme deux formes antipodales, leur dichroïsme est de même signe. La seule différence du point de vue de leur asymétrie est que le cycle B de V conserve

une forme chaise normale, tandis que pour la forme antipodale VI il est sous forme demi-chaise.

L'anomalie ne peut donc venir que de cette particularité, mais son effet apparaît ici exceptionnel, comparé à celui qu'on observe sur les cétones non conjuguées.

2. Cette dernière observation et, plus généralement, le signe de dichroïsme des cétones α, β-insaturées semblent difficilement explicables par la règle de l'octant [1], si l'on admet la représentation usuelle d'une distribution électronique symétrique autour du plan de la double liaison.

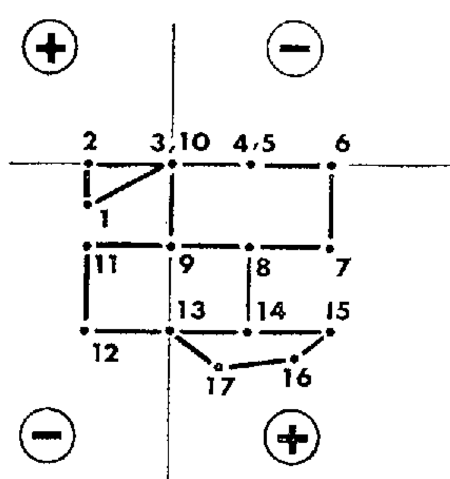


Fig. 1.

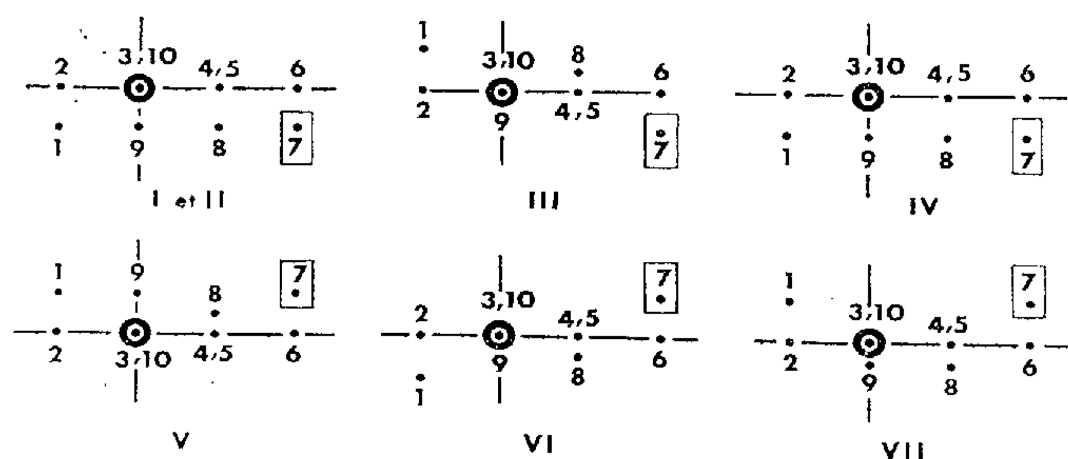



Fig. 2.

La figure 1 montre, en particulier, la projection dans les octants du produit I. On voit que la plus grande partie des carbones s'y trouve située dans le cadran positif inférieur. Néanmoins, le dichroïsme de ce produit se trouve être négatif et assez fort. En effectuant par ailleurs des projections, pour l'ensemble des produits examinés, on remarque le point commun suivant : tous les produits présentant un dichroïsme positif (V, VI, VII) insèrent leur carbone 7 dans l'octant supérieur droit, ce même carbone apparaissant dans l'octant inférieur pour les autres (I, II, III, IV). Ce fait est surtout mis en évidence dans la figure 2 où la projection fut appliquée aux seuls cycles A et B. Pour les produits III, VI et VII, la conformation demi-chaise a dû être admise sur le cycle B.

3. La constatation précédente ne contribue guère, en réalité, à expliquer l'anomalie, car il est difficile d'admettre que l'apport du carbone 7 soit prépondérant au point de fixer le sens du dichroïsme; d'autant plus que,

d'après la règle de l'octant, les signes optiques devraient être là encore inverses de ceux que nous avons observés. Mieux vaut donc, finalement, considérer ce fait expérimental comme une autre manifestation de la cause même qui détermine le sens de l'asymétrie optique.

Pour tenter de définir cette cause, l'hypothèse suivante peut être alors formulée. Tandis que dans une double liaison ordinaire, la répartition des électrons libres apparaît symétrique de part et d'autre du plan de la double liaison, il n'en est pas forcément de même dans le cas des cétones conjuguées dont la double liaison est à la jonction de deux cycles : les tensions provoquées par le second cycle tendent à faire tourner la double liaison sur elle-même, ce qui peut rendre dyssymétrique une telle répartition. L'excès d'électrons pourrait ainsi jouer le rôle d'un halogène axial en $\alpha$ du carbonyle.

Cette représentation nous a été suggérée par l'insensibilité de l'asymétrie à la modification de la jonction en 10 dans les produits II et III. Ici, également, l'insaturation déplace l'absorption dichroïque du carbonyle vers les grandes longueurs d'onde, à la manière d'un halogène axial et comme un époxyde ([4]).

4. Si l'hypothèse émise s'avérait exacte, il serait moins malaisé de concevoir que toute variation de la conformation du cycle B, modifiant en intensité et en sens la torsion imprimée à la double liaison, puisse transférer un excédent d'électrons du plan supérieur au plan inférieur, et *vice versa*.

Dans les exemples cités, lorsque le carbone en 7 est placé au-dessus du plan de la cétone conjuguée, le sens de l'effort est tel que les électrons libres de la double liaison peuvent s'amasser au-dessus de ce plan; inversement, lorsque le carbone 7 se trouve au-dessous. Si la double liaison n'est pas tendue, elle ne joue alors d'autre rôle que de modifier l'allure générale de la molécule. Et c'est ce qui explique, peut-être, que le groupe 3-céto-$\Delta^4$ présente un dichroïsme faible.

Ainsi, l'étude du dichroïsme permettrait, selon nos résultats, de localiser dans les enchaînements cycliques les électrons d'une double liaison conjuguée avec un carbonyle. Les maquettes moléculaires dont disposent actuellement les chimistes semblent néanmoins insuffisantes pour déceler avec une approximation valable le sens d'un tel déséquilibre, c'est-à-dire, pour prévoir le signe correspondant du dichroïsme circulaire optique.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

([1]) C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion* (Mc Graw-Hill, New York, 1960).

([2]) M. Grosjean et M. Legrand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2150.

([3]) L. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.

([4]) M. Legrand, R. Viennet et J. Caumartin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2378; *cf.* A. Lacam et R. Viennet, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1974.

([5]) Le produit VI nous a été procuré par le Professeur Djerassi. Les produits II, III et V ont été préparés dans nos laboratoires (G. Nominé et R. Bucourt).

*(Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.)*

GÉOLOGIE. — *Sur les discordances et les phases de plissement d'âge secondaire au Sahara tunisien.* Note (*) de M. **Georges Busson**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Nouveaux exemples tirés de l'étude des terrains secondaires du Sahara où la notion de déformations lentes et progressives doit être substituée à celle de phénomènes tectoniques brutaux.

Dans les synthèses jusqu'alors classiquement admises ([1]), ([2]), quatre grandes discordances marquaient l'histoire mésozoïque du Sahara tunisien : 1° discordance du Trias inférieur sur le Permien; 2° du Bathonien sur le Lias et le Trias; 3° du Wealdien sur le Jurassique; 4° du Cénomanien sur tous les terrains antérieurs. J'ai déjà exposé les observations qu'appelaient la prétendue discordance du Bathonien ([3]) et celle d'âge cénomanien ([4]). En outre, des levés de détail m'ont montré qu'entre le Trias et le Permien n'apparaît pas de discordance, ni angulaire, ni cartographique. Enfin je reviendrai ci-dessous sur la discordance du Crétacé inférieur sur le Jurassique.

L'objet de cette Note sera la *disposition structurale* des terrains mésozoïques du Nord de la Djeffara, plus intéressante que les détails d'*attributions stratigraphiques.*

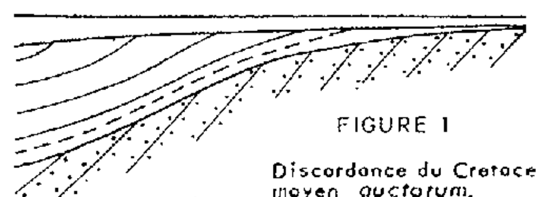


FIGURE 1

Discordance du Crétacé moyen *auctorum.*

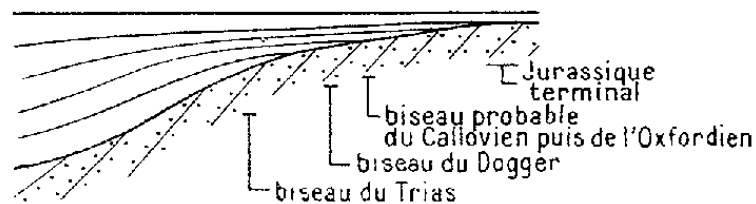



FIGURE 2

Schéma des abords du Tebaga à la fin du Jurassique.

Les auteurs qui ont publié sur la discordance crétacée des abords du Tébaga ont en général fourni un schéma du type rappelé par la figure 1. On y voit les terrains discordants crétacés reposer *sur la tranche* des formations du Malm, du Dogger, quelquefois du Lias, du Keuper et du Muschelkalk, puis enfin du Trias inférieur et du Permien. Ces formations, du Malm au Muschelkalk, sont dessinées, en gros, avec la même épaisseur jusqu'au point où elles se trouvent rabotées par la discordance. Cette disposition implique : 1° que le promontoire n'existait pas ou peu aux époques correspondant à ces formations, c'est-à-dire pendant à peu près tout le Mésozoïque; 2° qu'une phase tectonique — en l'occurrence d'âge crétacé moyen — a relevé toutes les formations antérieures et permis leur érosion; 3° qu'une phase étale — qui a vu le dépôt des calcaires vraconniens — a succédé à ces mouvements. D'où, dans ce dispositif, l'importance particulière de la « phase tectonique », du coup facilement érigée en une « phase de plissement ».

En fait l'*étude des dépôts triasiques et jurassiques* de la région m'a montré une disposition structurale différente (*fig.* 2). La zone centrale se caractérise par la concordance de tous les dépôts visibles; plus au Nord, d'à partir du djebel Zebassa, apparaît la légère discordance intratriasique déjà signalée ([3]); puis, au Nord du djebel Mogor, toute la base de la série discordante passe à une vingtaine de mètres de grès grossiers et conglomérats, qui, eux-mêmes, s'amenuisent *stratigraphiquement* et disparaissent en direction du Nord; 4 km plus au Nord enfin le niveau transgressif est jurassique supérieur (probablement callovien). Tous ces dépôts disparaissent plus au Nord encore du fait de la discordance vraconnienne; mais l'absence généralisée de débris clastiques dans la dolomie du haut du Malm (Kimeridgien *auctorum*) rend probable l'hypothèse selon laquelle l'extension de ce dépôt a dépassé vers le Nord la latitude atteinte par les transgressions précédentes. En résumé, la disposition est la suivante : concordance dans la zone centrale, transgressions avançant d'autant plus loin qu'elles sont plus tardives. Ceci évoque un mouvement continu ayant pour effet l'effacement lent et progressif de la zone haute et émergée suivant le schéma de la figure 2.

Les caractères de la transgression vraconnienne ([4]) s'éloignent peu de ce schéma. En suivant un certain nombre de bancs-repères dans la série wealdienne on peut constater que la *base du Wealdien est représentée par des dépôts de plus en plus tardifs*, quand on va du Sud-Est au Nord-Ouest ([5]). Si bien qu'au Nord-Est de Béni-Kreddache, il ne reste que les couches sommitales du Wealdien. Lorsque celles-ci se sont biseautées, ce sont les dépôts vraconniens qui sont transgressifs sur les terrains antérieurs.

On voit les points communs dans chacun des cas exposés ci-dessus. Il n'y a pas une phase de plissement capitale entre de longues périodes étales, mais un *effacement progressif d'une zone haute et résistante*, ainsi lentement acquise au domaine sédimentaire. Notons d'ailleurs que, même alors, cette zone garde une certaine individualité : elle est en effet par excellence le domaine d'une sédimentation très mince et quasi-exclusivement carbonatée. De plus le relief de telles zones a pu être rajeuni par de légers mouvements de surrection, par exemple au Tebaga, après le Jurassique; mais ces mouvements sont restés étroitement localisés au promontoire et n'affectent en rien l'ensemble du bassin où la concordance reste de règle.

Cette disposition structurale, certes, n'a rien d'original : on l'a déjà décrite dans plus d'un bassin sédimentaire. Au Sahara même, j'en citerai brièvement un autre exemple, d'une toute autre échelle d'ailleurs. Il s'agit de la lente dilatation, du lent étalement du bassin sédimentaire du S. Tinrhert, tout au long du Mésozoïque. En effet, *en gros* déjà, on peut dire que les dépôts de la série de Zarzaïtine sont concordants sur ceux du Tiguentourine, mais les ont débordés, au moins vers l'Ouest; la série de Taouratine a débordé du Zarzaïtine sur le Primaire plissé, de même

le Crétacé moyen a débordé le Taouratine et enfin, localement, le Crétacé supérieur a débordé le Crétacé moyen (djebel Guchad par exemple). *Dans le détail*, je pense qu'on finira par mettre en évidence qu'il s'agit, comme en Djeffara, d'un mouvement continu, se poursuivant à l'intérieur même des formations en lesquelles on a découpé arbitrairement la série. Sur ce mouvement je dirai simplement qu'on se trouve en présence d'un phénomène qui rappelle les migrations de la flexure continentale, locution impropre ici et que je ne peux qu'aménager en une périphrase : « migration de la flexure séparant la zone sédimentaire de la zone de non-dépôt » ou plus simplement « migration du rivage sédimentaire ».

Quoi qu'il en soit, à partir du moment où une telle disposition se trouve réalisée sur la bordure d'un bassin, *en chaque point*, ou presque, *la transgression est d'âge différent*. Dès lors le fait de constater en un point donné que des couches sont discordantes sur les terrains sous-jacents ne saurait justifier la création d'une phase de plissement; sans quoi le nombre de celles-ci pourra s'accroître indéfiniment au fur et à mesure que nos connaissances stratigraphiques progresseront et s'affineront.... Je crois d'ailleurs que c'est là l'aspect le plus grave dans la création d'une phase matmatienne; plus grave à coup sûr que la simple erreur dans l'attribution stratigraphique qui devait en préciser l'âge.

Que reste-t-il alors qui soit réellement une phase de plissement ? Depuis un certain temps les résultats des forages sahariens permettent de construire avec une précision de plus en plus grande une carte des terrains paléozoïques rencontrés sous la série secondaire, l'écorché mésozoïque, dit-on parfois. Entre les terrains paléozoïques ainsi cartographiés et leur couverture, celle-ci d'âge triasique dans une bonne partie du Sahara, se place indubitablement une ou des phases tectoniques; phase tectonique par laquelle l'ensemble du matériel paléozoïque jusqu'au Carbonifère s'est trouvé plissé, mais qui n'a pas déformé par contre les dépôts des transgressions postérieures, pas même la première, la triasique. A une telle phase tectonique on sent qu'il faut attacher un sens différent de celui qu'on attache aux discordances d'âges les plus variés qui jalonnent l'étalement du domaine sédimentaire mésozoïque.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) G. MATHIEU, *Ann. des Mines et de la Géologie*, n° 4, Tunis, 1949.

(2) A. F. DE LAPPARENT et G. CASTANY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 253-259.

(3) G. BUSSON, *Comptes rendus*, 253, 1962, p. 3008.

(4) G. BUSSON, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 54.

(5) Cette lente et légère transgression est le seul phénomène observable entre le Wealdien et le Jurassique : la présence constante de Portlandien, intact et non érodé, *sous le Wealdien* prouve que ce Wealdien n'est pas en discordance angulaire sur le Jurassique dans la région de Tatahouine (2).

*(Laboratoire de Géologie appliquée de la Faculté des Sciences d'Alger.)*

GÉOLOGIE. — *Charnockites et granulites dans le socle du Sud du Massif Central français.* Note (*) de M. **Robert Brousse**, présentée par M. Jean Wyart.

Des blocs de charnockites et de granulites sont en enclaves dans les nombreuses cheminées d'explosion des environs de Lodève (Hérault). Il s'agit d'un type de roches exceptionnellement profondes, arrachées au substratum cristallophyllien du Sud du Massif Central et entraînées lors de la montée des laves basaltiques.

Les strates, primaires et secondaires, du plateau des Causses, au Sud du Massif Central, sont recoupées par des formations volcaniques [1] parmi lesquelles les plus intéressantes sont des cheminées d'explosion. Ces cheminées montrent, le plus fréquemment, une gaine de brèches mixtes, volcano-sédimentaires, entourant un neck basaltique central [2].

Dans la couronne bréchique, un magma basaltique, vitreux et vacuolaire, emballe des blocs de tailles variées appartenant à tous les terrains sédimentaires de la région. Ce sont des calcaires, dolomies et argillites qui, fait remarquable, ne présentent aucune trace de thermo-métamorphisme. On rencontre également, parmi ces blocs bréchiques, des enclaves de roches ultrabasiques (lherzolite et cortlandtite), d'origine plus profonde, qui peuvent atteindre plusieurs décimètres de diamètre.

J'ai trouvé, d'autre part, dans ces brèches d'explosion et en particulier dans celles des environs de Lodève, de nombreux fragments centimétriques, d'origine plus mystérieuse, qui seront plus particulièrement étudiés dans la présente Note. Ce sont des roches litées, à grenat et pyroxène, appartenant au groupe des charnockites et des granulites, de type saxon. Parmi elles, trois groupes principaux peuvent être distingués :

A. *Granulites claires à grenat.* — Dans ces roches, des lits blancs, quartzofeldspathiques, alternent avec des lits rougeâtres à grenats. Le quartz se présente à la fois en plaquettes peu allongées et en grains plus petits, à contours sinueux. Quant aux plagioclases (andésine), ils forment des plages déformées et montrent de nombreuses macles de l'albite à bandes interrompues en forme de fuseau. Ils sont antiperthitiques car ils possèdent de fréquentes gouttelettes alignées d'orthose.

A l'inverse, les cristaux globuleux d'orthose contiennent des facules d'albite. Les rhombododécaèdres de grenat, de plusieurs millimètres de diamètre, sont enfin légèrement teintés en rose. Ils ont des contours accidentés par des golfes et ils contiennent de fréquentes inclusions de quartz et de rutile.

Outre le quartz, les feldspaths et le grenat, les granulites claires renferment encore, selon les espèces, un ou plusieurs autres minéraux.

*Dans les granulites à grenat et sillimanite*, ce dernier minéral est en prismes trapus. Ses sections basales sont losangiques et ont un clivage, (010), net et régulier. Quant aux sections de la zone verticale, elles sont souvent cassées ou flexueuses. La sillimanite en aiguilles, de type fibrolitique, ne se rencontre jamais dans ce faciès. Ces roches à grenat et sillimanite sont le plus souvent riches en quartz.

*Dans les granulites à grenat et rutile* sont dispersés de très nombreux grains et bâtonnets de ce dernier minéral et, de plus, dans ce type, l'ilménite est fréquente alors que le sphène n'a pas été rencontré.

Dans les diverses variétés de granulites claires à grenat on trouve, en outre, quelques minéraux accessoires : prismes d'apatite, granules de zircon et, enfin, plages de biotite rougeâtre. Le mica est toujours en faible quantité et de nombreux échantillons en sont même totalement dépourvus.

Tous les caractères qui viennent d'être donnés sont typiquement ceux des granulites.

B. *Charnockites à grenat et hypersthène.* — Dans ces roches, assez peu communes, on retrouve du plagioclase, de l'orthose, du quartz, présentant les mêmes particularités que ci-dessus mais ces deux derniers minéraux sont plus rares. Le grenat est également moins abondant, la sillimanite manque mais le rutile est, par contre, toujours présent. De plus, on rencontre, dans ce nouveau faciès, des prismes courts d'hypersthène, faiblement pléochroïque dans les tons bruns. Cet orthopyroxène est fréquemment maclé et ses sections de la zone verticale offrent de multiples déformations et cassures. La schillérisation est commune.

C. *Charnockites à hypersthène.* — Ces roches ont, sur une cassure fraîche, une teinte bleu sombre alors que leur surface altérée est de coloration brunâtre, ce qui rappelle le faciès classique, cassonade, de ces roches lorsqu'elles affleurent. A la différence des types précédents, le grenat manque. Le plagioclase y est, par contre, bien développé bien que les proportions varient largement, entre quartz, orthose et plagioclase, d'un échantillon à l'autre. L'hypersthène, le rutile, l'ilménite, l'apatite et, plus rarement, la biotite et le diopside, complètent l'inventaire minéralogique de ces roches.

Ajoutons que les granulites et les charnockites sont des roches anhydres qui ne contiennent que 0,5 à 1,5 % d'eau. Au total, elles présentent, aux différents points de vue de leur association minérale, de leur structure et de leur composition chimique, un faciès de métamorphisme intense (faciès granulite) qui peut être rapporté à la zone profonde des ultragneiss ([3]).

Dans le socle du Massif Central, des zones aussi profondes de gneiss n'avaient pas été identifiées jusqu'ici mais, plus au Sud-Ouest, dans le massif pyrénéen de l'Agly ([4]), ([5]), leur présence a été récemment signalée

par G. Guitard et E. Raguin. Il est donc vraisemblable que les granulites et les charnockites, qu'on trouve en enclaves dans les cheminées d'explosion des Causses, appartiennent à un faciès de métamorphisme profond, voisin de celui des massifs nord-pyrénéens.

(*) Séance du 18 décembre 1961.
(1) B. Gèze, *Bull. Volcanol.*, 17, 1955, p. 73-89.
(2) P. Hupé, R. Brousse, Ph. Bœgner, A. Dupis et J.-J. Réveille, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3093.
(3) J. Jung et M. Roques, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 235, 1952, 62 pages.
(4) G. Guitard et E. Raguin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2385.
(5) G. Guitard, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2554.

(*Laboratoire de Pétrographie, Sorbonne, Paris.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la distribution des petites mares de l'Ile de France.* Note de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Jacques Bourcart.

1. Une grande quantité de petites mares sont connues dans les champs et les forêts de l'Ile de France. L'exemple considéré ici est justement emprunté des données fournies par la disposition des mares du Bois Notre-Dame (département de Seine-et-Oise, 14-17 km Est-Sud-Est des portes de Paris), *voir* les cartes ci-jointes.

A propos de l'origine de ces mares deux hypothèses principales ont été émises : 1° sur l'origine karstique et 2° sur l'origine périglaciaire. Il est évident que le choix des hypothèses est sensiblement lié à l'étude de la distribution des mares en question sur la surface qu'elles occupent. Mathématiquement il s'agit, en premier lieu, d'un problème « d'alignement ».

L'éventualité de la disposition le long d'un certain nombre des lignes est spécialement visible quand on imagine l'origine karstique. En effet ces lignes — ou, pour dire mieux, les bandes — « d'alignement » correspondraient dans ce cas aux réseaux souterrains, au-dessus desquels le sol aurait pu s'affaisser. Il ne faut pas cependant penser que les formations ne seront « alignées » que dans le cas de l'hypothèse de l'origine karstique, comme certains l'ont cru. Il semble plutôt qu'un alignement doit dans tous les cas avoir lieu; seulement il sera essentiellement différent pour les deux hypothèses envisagées. De là découle l'importance de l'étude de la distribution : à partir des types trouvés « d'alignement » des mares on jugera de la vraisemblance ou, même, de la nécessité d'affirmer telle ou telle origine de ces curieuses formes.

2. Le problème de l'existence d'un alignement — plus ou moins exprimé dans un ensemble de points (dans notre cas l'ensemble des points indiquant les situations géographiques des mares sur une carte) — peut être traitée de deux façons assez différentes : A, on peut poser la question sur la détermination purement statistique de la probabilité pour que la distribution donnée — celle des points de l'ensemble — soit totalement irrégulière ou, au contraire, contienne des alignements, ou bien B, on peut tenter de construire l'alignement le plus probable qui puisse correspondre à la distribution en question. Actuellement plusieurs personnes sont occupées avec le problème A, nous ne le touchons pas ici. Ce sera le deuxième problème — posé par nous-même — qui sera considéré dans cette Note.

Mathématiquement la détermination de l'*alignement local* — alignement correspondant aux données au voisinage d'un point choisi — n'est qu'un cas particulier du problème général des moyennes tensorielles découvertes par nous. Leur théorie générale [1] et leurs applications ont été les sujets de nos publications précédentes. En renvoyant le lecteur pour les bases

mathématiques de cette méthode des moyennes tensorielles à ces publications, on remarquera seulement que de la règle générale découverte par nous, que les moyennes locales des grandeurs tensorielles de l'ordre $n$, sont les grandeurs de l'ordre $n - 1$, il découle que dans le cas le plus simple des distributions des points (les grandeurs de l'ordre tensoriel $n = 0$), leurs moyennes seront des lignes, des vecteurs spéciaux (grandeurs tensorielles de l'ordre $n = 1$). Ainsi on arrive à la détermination de l'alignement, local naturellement.

Cependant ici, pour une application, ce n'est pas cette règle générale qui a de l'intérêt, mais plutôt les opérations pratiques graphiques. On considère un point donné et quelques points voisins, et l'on trace par le point

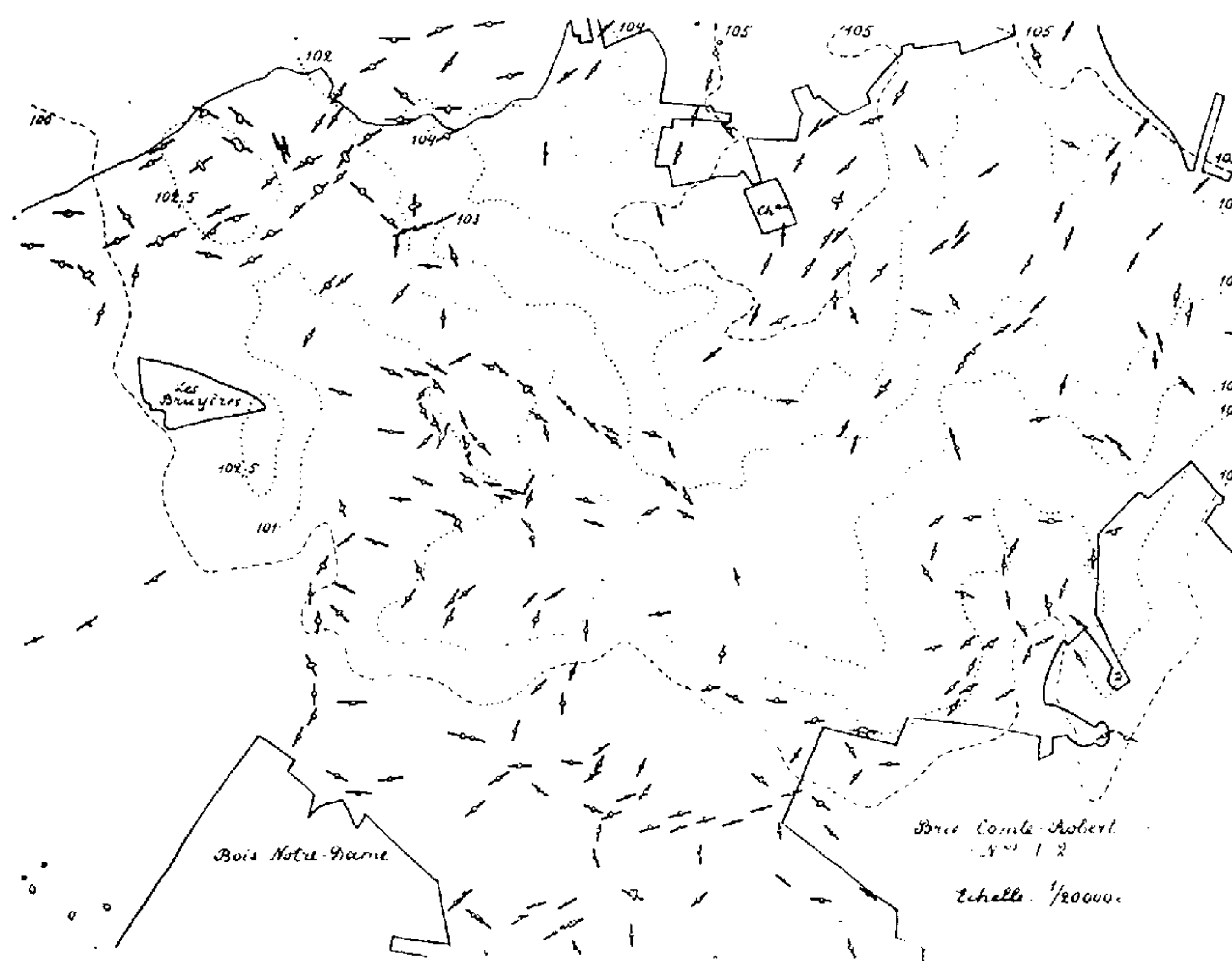



Fig. 1.

donné un segment droit qui représente le mieux l'ensemble *local* choisi. Cette opération n'exige pas obligatoirement de calculs, mais peut être purement graphique [*voir* ([1])].

3. Pour l'exemple déjà mentionné (le Bois Notre-Dame) la distribution des mares donnée par l'observation est visible sur la carte 1. Sur la même carte 1 les résultats issus de l'opération décrite de la détermination des alignements locaux sont représentés. Enfin sur la carte 2 on a construit les alignements globaux à partir des alignements locaux (carte 1).

Pour trouver un alignement global à partir des alignements locaux, deux voies sont possibles : ou bien on cherche l'alignement global le plus probable parmi les alignements soumis à quelque condition, ou bien on établit l'alignement global simplement le plus proche aux données sans

aucune hypothèse quelconque. Le premier cas est représenté sur la carte 2, le deuxième sera considéré ailleurs. Pour les conditions restrictives du premier cas on a choisi les conditions que les alignements forment des lignes — où des bandes — possiblement droites. Deux groupes de telles bandes se sont révélées un contenant trois bandes (Ouest-Nord-Ouest - Est-Sud-Est), et un autre n'en contenant qu'une seule. (voir carte 2).

Trois résultats capitaux de cette courte étude doivent être soulignés :

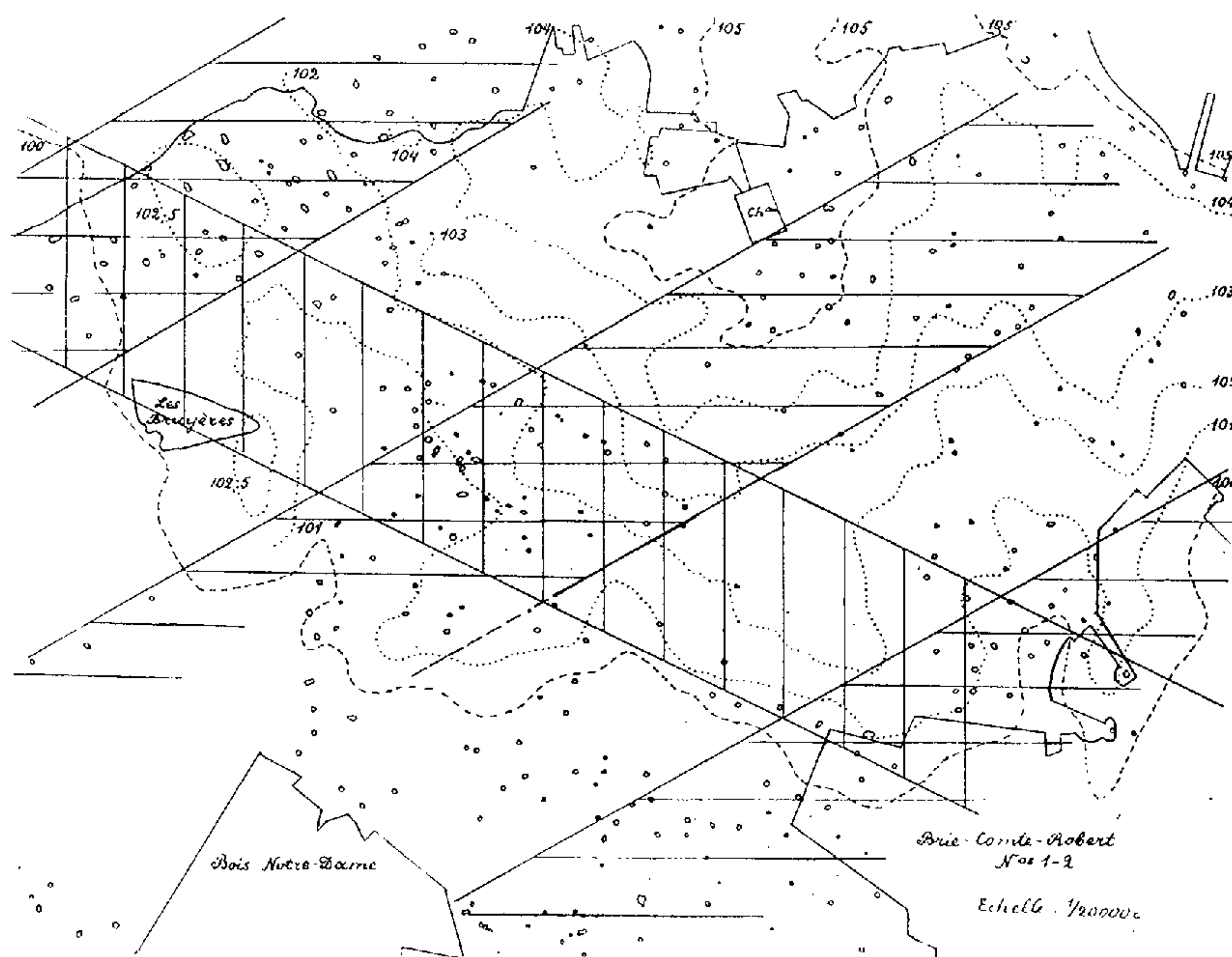


Fig. 2.

I. L'application de la méthode graphique proposée est extrêmement simple, ne demande pas de calculs et exige très peu de temps. II. La probabilité supposée par plusieurs, des alignements des mares sur les bandes relativement étroites (30-50 m de largeur) est, pour le cas du Bois Notre-Dame, minime et doit être, semble-t-il, rejetée. III. La direction moyenne d'alignement trouvée ici (55-60°) coïncide assez bien avec les directions tectoniques de la région environnante telles qu'elles résultent des travaux les plus récents des géologues pétroliers et de MM. A. Cailleux et R. Soyer (2). C'est pourquoi les hypothèses mentionnées dans le paragraphe 1 peuvent être remplacées, semble-t-il, par des autres.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1457 et 1766; 243, 1956, p. 1273.

(2) A. Cailleux et R. Soyer, *Géologie de la région parisienne*, 1960, p. 23; R. Soyer, *Cahiers Natur.*; *Bull.*, Paris, nouv. série, 15, 1959, p. 111.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *L'analyse pollinique indique les conditions de dépôt et l'âge des argiles de Saint-Jacut-du-Mené (Côtes-du-Nord).* Note (*) de M^lle **Suzanne Durand** et M^me **Janine Esteoule-Choux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les argiles vertes, illitiques, faiblement kaoliniques, renferment des zones d'argiles violettes, beaucoup plus riches en kaolinite associée à de la montmorillonite. L'abondance des *Botryococcus* montre que les argiles se sont sédimentées en milieu d'eau douce. L'étude du spectre pollinique permet de situer ce dépôt entre le Lutétien et la fin du Tongrien.

Un important gisement d'argile verte a été signalé récemment par M. J. Nicolas [1], à 20 km à vol d'oiseau au Sud de Lamballe. Il est situé à 3 km environ de la ligne de crête des Landes du Mené, vers 200 m d'altitude, sur les formations cristallines et cristallophylliennes du versant Est. Rien dans la topographie actuelle ne révèle l'existence d'un ancien bassin sédimentaire.

Traversée par des puits dans le bourg de Saint-Jacut « où elle vient recouvrir, à proximité du cimetière, l'extrémité occidentale du massif de granite de Langourla » (*loc. cit.*, p. 1), l'argile est exploitée dans une carrière ouverte à 1 km environ au Sud de l'agglomération, sur le côté Ouest de la route de Saint-Vran à Collinée. Le front de taille Nord met en évidence le ravinement de l'argile verte par une formation hétérogène jaune, argilo-sableuse, mêlée de graviers et galets pour la plupart quartzeux. M. Nicolas indique que l'argile verte blanchit vers la surface et, au contraire, devient bleutée en profondeur. La diversité des colorations est bien visible sur le front de taille Sud, des zones plus bleutées, mais aussi jaunes, grises ou presque noires, apparaissant dans la masse des argiles vertes, sans qu'il soit possible de parler de niveaux superposés. La présence de pyrite sous forme de grains très fins irrégulièrement dispersés et plus ou moins oxydés peut expliquer ces variations de couleurs des argiles constituées par un « mélange de kaolinite et d'illite » (*loc. cit.*, p. 3).

Nous ne discuterons pas les conclusions de l'auteur sur la nature de l'illite, mais nous mentionnerons que nous avons pu observer sur les fronts de taille Ouest et Sud des lentilles irrégulières d'argile violette qui n'ont pas encore été décrites. Il ne s'agit plus cette fois d'une simple différence de teinte : deux échantillons ($V_1$ et $V_2$) ont donné des courbes d'analyse thermique différentielle sensiblement identiques, correspondant à un mélange de kaolinite, d'illite et de montmorillonite, avec une forte prédominance de la kaolinite, encore plus nette dans l'échantillon $V_2$ que dans $V_1$. La présence de matière organique abondante (surtout dans $V_2$) se signale par l'existence d'un crochet exothermique irrégulier entre 200 et 400° avec un maximum à 330°. Les deux courbes montrent également le crochet

de la pyrite, plus accentué pour $V_2$. L'examen aux rayons X précise l'importance de la kaolinite dans le mélange : les raies de ce minéral ont une forte intensité, tandis que la raie à 10 Å de l'illite est faible et que celle à 14 Å de la montmorillonite est à peine perceptible. Les argiles violettes se différencient des diverses variétés d'argiles vertes par la plus forte proportion de kaolinite, la présence de matière organique abondante et d'une faible quantité de montmorillonite.

En l'absence de fossiles visibles à l'œil nu et de microfossiles siliceux ou calcaires dans les frottis, l'examen palynologique a donné d'intéressants résultats. Tandis que les argiles vert clair, noires, grises ou jaunes n'ont livré que quelques rares formes attribuables au genre *Pinus*, les grains de pollen ont été trouvés en abondance dans un échantillon d'argile illitique vert bleuté (riche en pyrite) et dans les deux échantillons d'argile violette, $V_1$ et $V_2$, les sporomorphes de l'échantillon $V_2$ étant à la fois plus nombreux et plus variés.

Dans les trois échantillons, 80 % des formes observées sont des pollens de Pin; le type *haploxylon* (Rudolph) domine nettement sur le type *silvestris* [85 % des *Pityosporites* sont *P. microalatus* (R. Pot.) Th. et Pf.]; on note quelques exemples d'un autre type : *Pinus* sp. Les fragments de colonies de *Botryococcus* sont très fréquents dans les deux argiles, mais ils sont remarquablement abondants et de plus grande taille dans l'argile violette.

En dehors des pollens de Pin, 150 formes ont été identifiées; parmi celles-ci, les spores, très rares dans l'argile verte, comptent pour 20 % dans l'argile violette. *Lævigatisporites neddeni* (R. Pot.) subsp. *regularis* (Pf.) et subsp. *irregularis* (Pf.) Th. et Pf.; *Intrapunctisporis* Krutzsch; *Triplanosporites sinuosus* (Pf.) Th. et Pf.; *Concavisporites* Pf.; *Trilites solidus* (R. Pot.) Kr.; *Camerozonosporites heskemensis* (Pflanzl) Kr. (la forme la plus fréquente) définie dans un lignite de l'Oligocène inférieur de Hesse ([2]); *Levigatosporites haardti* R. Pot. et Ven.; *Verrucatosporites secundus* (R. Pot.) Kr.

Les pollens sont les mêmes dans les deux argiles : *Monocolpopollenites tranquillus* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Inaperturopoll. dubius* (R. Pot. et Ven.) Th. et Pf. et *hiatus* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Sparganium*; *Triatriopoll. bituitus* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Triatriopoll. coryphæus* subsp. *punctatus* (R. Pot.) et subsp. *microcoryphæus* (R. Pot.). Th. et Pf., forme la plus fréquente; *Subtriporopoll. simplex* subsp. *simplex* (R. Pot. et Ven.) et subsp. *triangulus* (Pf.) Th. et Pf.; *Tricolpopoll. microhenrici* (R. Pot.), *liblarensis* subsp. *liblarensis* (Thoms.) et subsp. *fallax* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Tricolpopoll. parmularius* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Tricolporopoll. cingulum* subsp. *fusus* (R. Pot.) subsp. *pusillus* (R. Pot.), subsp. *oviformis* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Tricolporopoll. megæxactus* subsp. *exactus* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Tetradopollenites* Pf. et Th.

Le genre *Pinus* étant seul représenté par les nombreux grains de pollen à ballonnets, et le type *haploxylon* étant de beaucoup le plus fréquent, le dépôt des argiles paraît antérieur à l'Oligocène moyen; en effet, dans les niveaux plus récents d'Europe occidentale [(3), p. 46, *fig.* 19 et 20), d'autres Abiétacées sont généralement associées aux Pins. Tandis que toutes les formes identifiées à Saint-Jacut ont été trouvées dans les formations déjà étudiées de l'Éocène et de l'Oligocène inférieur, il manque dans notre argile les éléments caractérisant le Tertiaire plus élevé (2), (3), (4). Le cachet ancien de l'assemblage pollinique examiné est souligné par ses spores; mais l'absence des *Extratriporopollenites* et des *Triatriopollenites excelsus* place le sédiment au-dessus du Lutétien.

Le faciès particulier (développement local de la végétation de Conifères, ou sélection au cours du transport éolien des pollens anémophiles) ne permet pas une détermination stratigraphique précise, toutefois les argiles de Saint-Jacut se sont déposées avant la fin du Tongrien et les couches actuellement exploitées datent au plus de l'Éocène supérieur. Le dépôt est donc sensiblement contemporain de ceux de Toulven (5) et de Landéan (6).

Les formations lacustres paléogènes n'avaient été reconnues dans l'Ouest que grâce aux fossiles des petits bassins de Thévalles (7) et de Landéan (8); l'étude palynologique de formations dépourvues de fossiles calcaires a permis de montrer que la sédimentation continentale était, à cette époque, plus importante qu'on ne le pensait : avant la transgression stampienne, la région de Rennes a été partiellement occupée par un lac dans lequel se sont déposées des argiles à Mohria (9); la dépression de Toulven, au Sud de Quimper, a conservé des argiles lacustres accumulées vers la fin de l'Éocène ou le début de l'Oligocène (5); enfin, à Saint-Jacut, au-dessus de la vieille surface du Mené, se sont sédimentées, à la même époque, les argiles qui viennent d'être datées par la découverte de leur microflore.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) *Coll. internationaux du C. N. R. S. Genèse et Synthèse des argiles*, Paris, 3-6 juillet 1961.

(2) F. Mürriger et G. Pflanzl, *Notizbl. Hess. Landesamt Bodenforsch.*, 83, 1955, p. 71-89.

(3) P. W. Thomson et H. Pflug, *Paleontographica*, Bd. 94, Abt. B, 1953, Lief. 1-4.

(4) W. Krutzsch, *Geologie Jahrg.*, 8, Nr. 21-22, 1959.

(5) J. Choux, S. Durand et Y. Milon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2833.

(6) S. Durand, *Bull. Soc. Géol. Min. de Bretagne*, 1959, fasc. 2, p. 71-80.

(7) G. F. Dollfus, *Ibid.*, 2, fasc. 1, 1921, p. 76-79.

(8) G. Denizot, *Assoc. franç. Avancement Sciences*, Rouen, 1921, p. 491-492.

(9) S. Durand, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2067.

*(Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Rennes.)*

BOTANIQUE. — *Sur les dépendances charnues des graines de* Borreria (*Rubiacées*). Note (*) de MM. **Jacques Miège** et **Paul Assemien**, transmise par M. Emile Miège.

Les graines des *Borreria* d'Afrique occidentale possèdent toutes une mince excroissance recouvrant le raphé. En outre, elles peuvent offrir des dépendances charnues d'aspect et de structure bien différents suivant les espèces.

Poursuivant l'étude des *Borreria* d'Afrique occidentale nous avons été amenés, en recherchant les caractères distinctifs assurant une meilleure séparation des espèces, à considérer leurs graines. Parmi les caractères observés, l'un des plus remarquables, et à notre connaissance non encore signalé dans le genre ([1]), ([2]), est la présence d'excroissances recouvrant plus ou moins complètement le raphé et dont la forme, la dimension, la structure sont très variables avec les espèces. Nous nous attacherons plus spécialement dans cette Note à décrire ces formations (arilles, arillodes ou caroncules) sans en indiquer l'origine histologique que nous préciserons ultérieurement.

Nous avons examiné sept espèces : *B. compacta* Hochst., *B. compressa* Hutch. et Dalz., *B. radiata* D. C., *B. ruelliæ* K. Schum., *B. stachydea* Hutch. et Dalz., *B. velorensis* Berh., *B. verticillata* A. Meyr. Leurs graines sont à albumen corné regorgeant de réserves lipidiques. Un sillon offrant un repli plus ou moins accusé les parcourt sur presque toute la longueur. Le hile se trouve dans la moitié inférieure. Le raphé se prolonge sur la majeure partie du sillon.

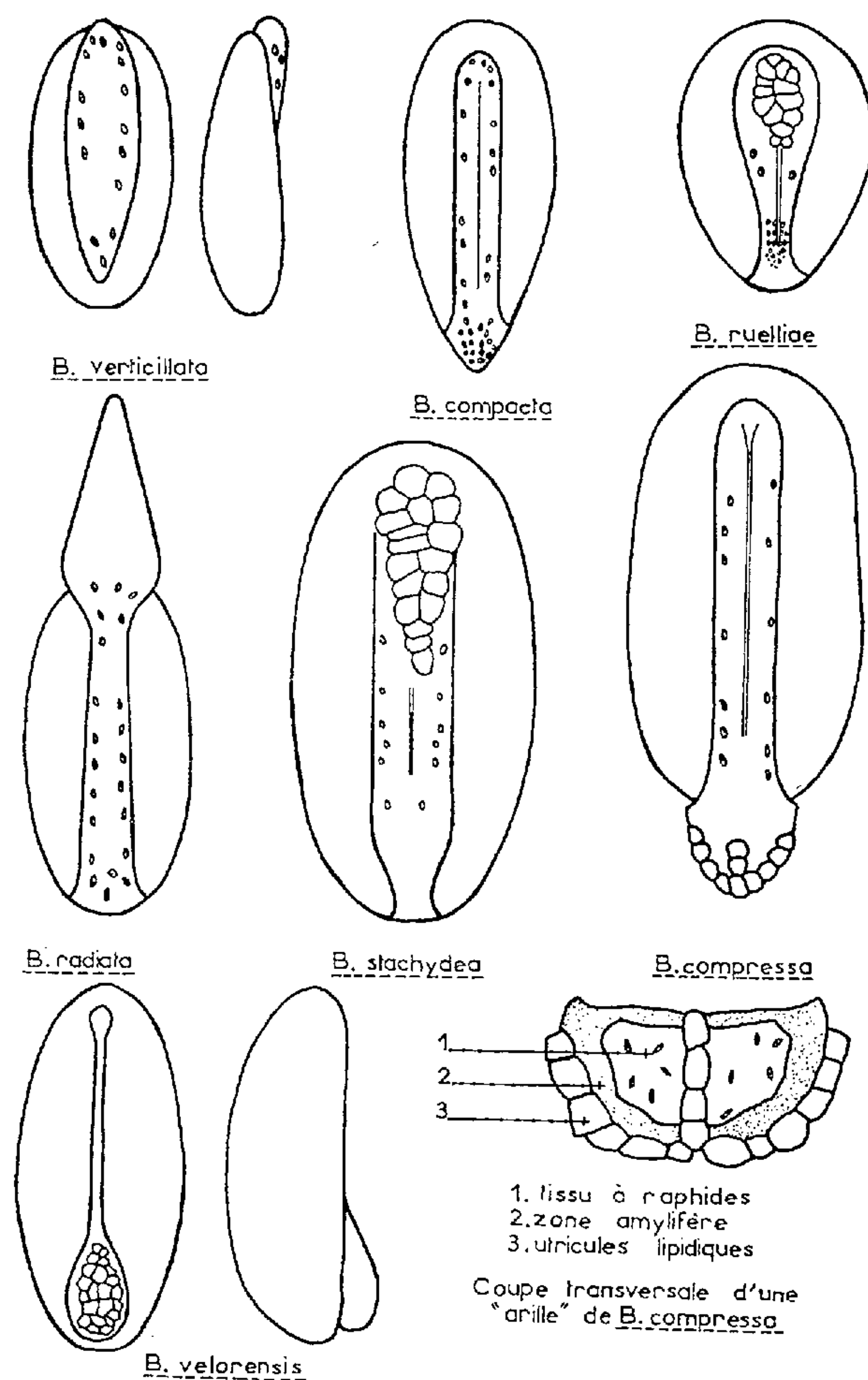
Chez toutes les Spermacocées observées, le sillon des graines non encore arrivées à maturité, est recouvert d'un tissu mince et fragile présentant de nombreuses cellules chlorophylliennes dont les chloroplastes jaunissent rapidement. Cette membrane, parcourue par les vaisseaux du raphé, est également bourrée de cellules à raphides. A maturité, lorsque les graines prennent leur teinte brune, la pellicule se dessèche et les paquets de raphides qui jalonnent le sillon font saillie. En plus de cette membrane, présente chez toutes les espèces de *Borreria* examinées et même chez les espèces appartenent à des genres voisins (*Diodia, Mitracarpum, Spermacoce, Octodon*), il peut exister une formation charnue supplémentaire ( « arille » ). Les cas suivants se présentent :

*a.* espèce sans « arille » : *B. compacta*;

*b.* espèces avec « arille ». Celle-ci peut offrir quatre aspects différents :

1° L'arille est représentée par une masse charnue, hyaline, débordant le sillon. Chez *B. verticillata*, la pellicule verte s'épaissit à la partie antérieure et se prolonge par un tissu aqueux dépassant le sillon. A maturité elle se rétracte, demeurant néanmoins, dans la majorité des cas, bien

visible. Chez *B. radiata*, cette « arille » dépasse considérablement la graine (d'un tiers à la moitié de la longueur de la semence). Cette excroissance ne contient ni raphides ni chloroplastes; ses cellules sont beaucoup plus volumineuses que celles du testa. Traitée à l'acide osmique elle demeure incolore alors que la région à raphides devient intensément noire. L'iodo-iodure de potassium ne donne aucune coloration. Cette « arille » est très




fugace; elle se dessèche en même temps que le tissu du sillon quand la graine vire de couleur.

2° Chez *B. ruelliæ*, *B. stachydea*, l'excroissance est représentée par un amas de cellules géantes blanches ou translucides, gonflées de lipides, se colorant fortement par le Soudan III et l'acide osmique. Chez *B. stachydea*, sont seules les cellules supérieures rattachées à l'albumen par de fins tractus. L'excroissance se détache d'un bloc. Chez *B. ruelliæ*, elles sont plus petites et reliées à la graine à la fois à la partie supérieure et sur les côtés. Ces « arilles » sont éphémères et se détachent à maturité lorsque les tractus se dessèchent.

3°. Nous n'avons pu observer que les graines sèches de *B velorensis*. Le sillon, très étroit, s'élargit à la partie basale. Dans l'évasement ainsi formé se trouve une arille blanc jaunâtre constituée de petites masses polygonales. De profil, elle déborde la graine. Placée dans le Soudan III et dans l'acide osmique, elle se colore lentement (15 à 20 mn) en rouge orangé ou en noir.

4° C'est chez *B. compressa* que l'arille est la plus complexe. Elle est située également à la partie inférieure du sillon. Elle se présente comme un petit cône dépassant très nettement l'extrémité de la graine. Des coupes transversales montrent qu'elle est constituée de deux masses d'abord vertes (graines immatures) puis blanchâtres (à maturité) se colorant en rouge rosé par le Soudan III et en noir par l'acide osmique (coloration lente). Elles sont entourées d'un tissu amylifère, lui-même bordé, sur la partie dorsale hémisphérique, de cellules géantes semblables à celles observées chez *B. stachydea* et *B. ruelliæ*. Ces « utricules », qu'on retrouve dans la partie médiane, sont gorgées de lipides et se colorent intensément et très rapidement en faisant agir les réactifs ci-dessus. Les arilles de *B. velorensis* et et *B. compressa* persistent sur les graines sèches.

*En conclusion*, toutes les graines des Spermacocées d'Afrique occidentale examinées possèdent à l'état frais, recouvrant le sillon, un fin tissu à chloroplastes et raphides. Ce caractère constitue, semble-t-il, un trait taxonomique particulier qui pourrait définir la tribu. Quant aux dépendances charnues, rencontrées chez la plupart des espèces de *Borreria*, leur diversité d'aspect, de structure, de réserves, est intéressante à signaler dans un genre assez homogène; elle facilite la reconnaissance des espèces au stade graine. Cependant, il faut noter le faible rôle, dû principalement à leur fugacité, joué par ces « arilles » au moment de la germination.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) Le R. P. Berhaut a cependant signalé une « petite caroncule blanche » à la base de la graine de *B. compressa* (Flore du Sénégal).

(2) Baillon (*Histoire des Plantes*, vol. 7) a noté la présence d'arilles chez plusieurs genres de Rubiacées (*Isidorea, Aphalanthus, Knoxia*, etc.) mais aucun d'eux n'appartient à la tribu des Spermacocées.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Dakar.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance radiculaire et gradients auxines-oxydasiques et protéiniques.* Note (*) de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Paul-André Siegenthaler**, présentée par M. Raoul Combes.

Certaines comparaisons d'ordre cytologique, physiologique et biochimique peuvent être faites entre les divers gradients biologiques d'un axe radiculaire et les étapes qui caractérisent l'allongement de racines intactes [1]. Dans cette Note seront précisées quelques-unes des relations qui existent entre certains de ces gradients et les premières phases de la croissance de racines entières.

Rappelons tout d'abord brièvement les méthodes de préparation du matériel [2]. Après une imbibition de 4 h, des graines du *Lens* sont mises à germer sur papier filtre humide (obscurité, 25°C).

*Cas* 1. — Après 24 h environ, les plantules dont les racines mesurent 3 mm ± 1 sont repiquées et poursuivent leur germination dans les mêmes conditions. Au bout de 24 h environ, on conserve les racines de 18 mm ± 1 qui sont sectionnées en six fragments de 3 mm chacun [3].

*Cas* 2. — Après 36 h, on repique sur papier filtre humide les plantules dont les racines mesurent 11 mm ± 1. On récolte les racines entières après 24 h (racines de 28,1 mm de longueur) et 48 h (38,9 mm de long).

*Cas* 3. — Après 24 h environ, on repique les plantules dont les racines mesurent 3 mm ± 1. Au bout de 48 h, on recueille toutes les plantules qu'on groupe suivant la longueur des racines, en six classes (classe I : de 0 à 6 mm; classe II : de 7 à 12 mm; ...; classe VI : de 31 à 36 mm).

En tenant compte des conditions propres à chacune des expériences, on détermine la vitesse de croissance [2], [4], la teneur en azote protéinique [2], [3] et l'activité auxines-oxydasique [5]. Les résultats sont rapportés à l'unité de poids frais, qui est l'un des critères de référence les plus représentatifs [6].

L'axe radiculaire (*fig.* 1 A) est constitué par trois zones plus ou moins bien définies cytologiquement et histologiquement : zones de division (DV), d'élongation (E) et de différenciation (DF). Dans la première zone, la vitesse de croissance est faible, la teneur en protéines et l'activité auxines-oxydasique sont élevées. Dans la seconde zone, au contraire, la vitesse de croissance est optimale, la teneur en protéines est faible et l'activité auxines-oxydasique, minimale au début, augmente à mesure que la vitesse d'élongation diminue. La troisième zone est caractérisée par une faible vitesse de croissance qui s'annule par la pauvreté de sa teneur en protéines et par une activité auxines-oxydasique qui augmente sensiblement.

La vitesse de croissance des racines entières (*fig.* 1 B) augmente au cours du temps et passe par un maximum lorsque les racines mesurent 26 mm environ. La teneur en protéines et l'activité auxines-oxydasique diminuent au cours de la croissance.

Si l'on considère les classes de racines, la vitesse de croissance (*fig.* 2) est d'autant plus élevée que la longueur des racines est grande, tandis que la teneur en protéines diminue.

Certains de ces faits sont caractéristiques. Un tissu ou un organe dont la vitesse de croissance est faible est toujours riche en protéines et, de plus, est caractérisé par une forte activité auxines-oxydasique. Au contraire, un tissu ou un organe dont la vitesse de croissance est optimale contient peu de protéines et l'activité enzymatique est nettement plus faible. Ainsi, une petite racine, où les phénomènes de division l'emportent sur ceux de l'élongation (point de vue cytologique), où par conséquent la vitesse de croissance est faible (point de vue physiologique), caractérisée

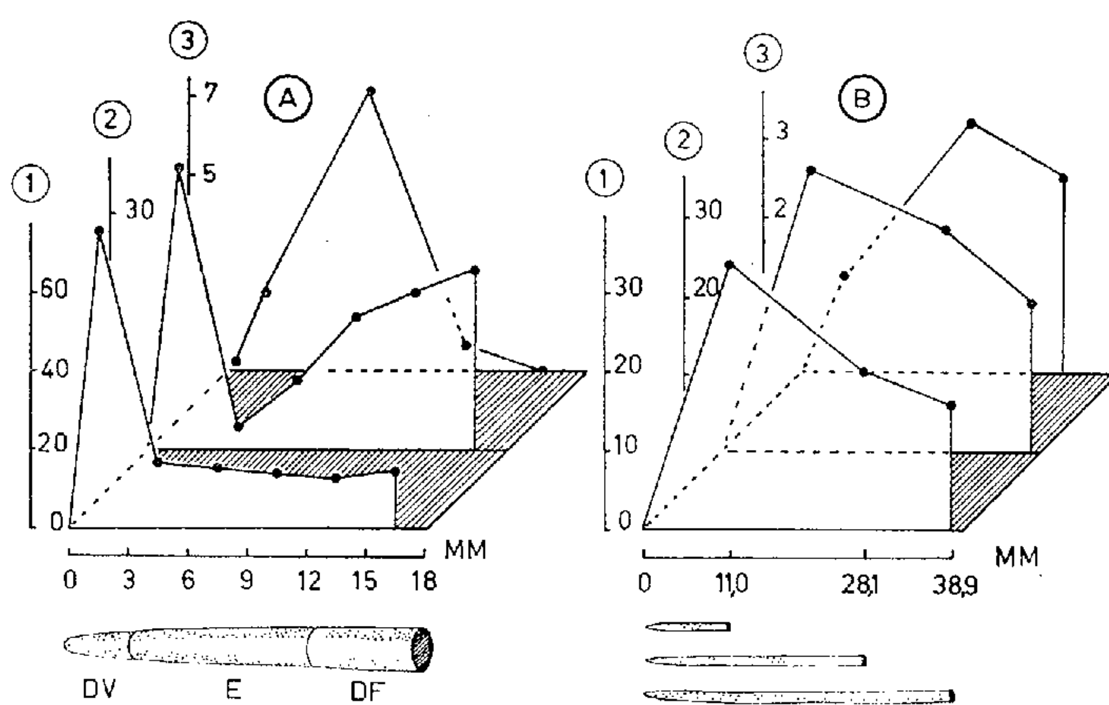



Fig. 1.

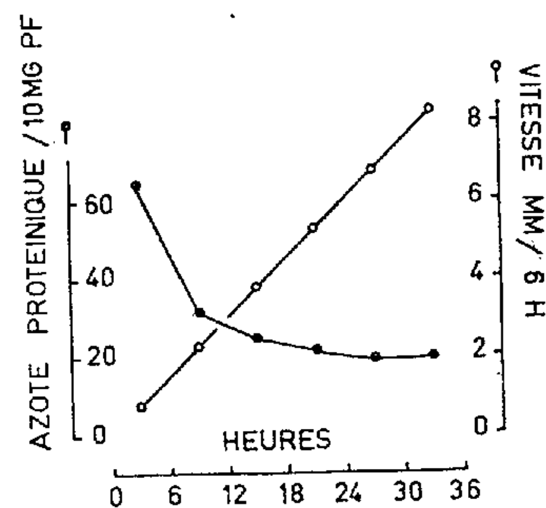



Fig. 2.

A. Comparaison, pour diverses régions de la racine, du gradient protéinique, de l'activité auxines-oxydasique et de la vitesse de croissance :

1. teneur en azote protéinique, évaluée en microgrammes pour 10 mg de poids frais;
2. activité auxines-oxydasique exprimée par la quantité (en μg) d'ABIA détruite pour 60 mn et 100 mg de poids frais;
3. vitesse de croissance partielle calculée en millimètres par temps nécessaire à la croissance d'une racine de 8,0 à 18,0 mm.

B. Variation, au cours de la croissance de racines entières, de la teneur en azote protéinique (1), de l'activité auxines-oxydasique (2) et de la vitesse de croissance (3). Mêmes critères de référence que pour A.

Fig. 2. — Variations de la teneur en azote protéinique et de la vitesse de croissance en fonction de la longueur des six classes de racines.

par une teneur élevée en protéines et par une forte activité auxines-oxydasique (point de vue biochimique) est semblable à la pointe de la racine. Au contraire, une plus grande racine, où les phénomènes d'élongation l'emportent sur ceux de la division, où la teneur en protéines et l'activité auxines-oxydasique sont faibles, peut être comparée à la zone d'élongation d'une racine.

La répartition des hormones de croissance confirme également ce point de vue. En effet, nous avons montré (7) que la concentration en auxines, relativement faible dans la pointe de la racine, passe par un maximum

dans la zone d'élongation puis diminue. D'autre part, la teneur en hormones endogènes d'une racine entière augmente avec la vitesse de croissance ([7]), puis diminue avec l'âge ([8]), ce qui est en accord avec les variations de l'activité auxines-oxydasique.

On peut donc suggérer que les caractéristiques cytologiques, physiologiques et biochimiques d'un organe (ici, racine) sont les mêmes que celles des tissus dont l'activité est la plus intense au moment considéré. Mais on pourrait se demander pourquoi l'activité auxines-oxydasique des racines entières les plus âgées ne subit pas un accroissement (*fig.* 1 B) comme dans la zone des tissus différenciés de l'axe radiculaire (*fig.* 1 A). On peut remarquer, à ce propos, que la vitesse de croissance d'une racine de 39 mm est encore forte et que dans l'ensemble les cellules s'allongent encore plutôt qu'elles se différencient.

*En conclusion*, l'analyse des gradients radiculaires peut se comparer à celle des différentes phases de la croissance. La succession topographique des principales zones le long d'un axe radiculaire (zones de division, d'élongation et de différenciation) est la « récapitulation » des différents stades de croissance de la racine.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

([1]) P. E. PILET, *Encyclopedia of Plant Physiol.* (W. Ruhland), 14, 1961, p. 784-806.

([2]) P. A. SIEGENTHALER, *Thèse*, Faculté des Sciences, Lausanne (sous presse).

([3]) P. E. PILET et P. A. SIEGENTHALER, *Bull. Soc. bot. suisse*, 69, 1959, p. 58.

([4]) P. E. PILET, *Bull. Soc. bot. suisse*, 70, 1960, p. 268.

([5]) P. E. PILET et A. W. GALSTON, *Physiol. Plant.*, 8, 1955, p. 888; P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

([6]) P. E. PILET et P. A. SIEGENTHALER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1832.

([7]) P. E. PILET, *Mém. Soc. vaud. Sc. nat.*, 10, 1951, p. 137; P. E. PILET, *Phyton (Austria)*, 4, 1953, p. 247.

([8]) A. N. LAHIRI et L. J. AUDUS, *J. Exp. Bot.*, 12, 1961, p. 364; P. E. PILET, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 1961 (sous presse).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la production de frondes axillaires par les frondes de* Lemna trisulca *L.* Note de M. **Jean Guern**, présentée par M. Raoul Combes.

Le développement des frondes axillaires est inhibé par la présence des frondes filles normales. La fronde axillaire située du côté de la fronde fille dominante inhibe le développement de la fronde axillaire située du côté opposé. L'ablation de la fronde axillaire dominante ou l'emploi de kinétine ou d'acide gibbérellique provoque une levée immédiate de l'inhibition de la fronde axillaire dominée.

Chaque fronde mère de *Lemna trisulca* donne normalement naissance à deux frondes insérées dans les fossettes latérales de leur fronde mère, chaque fossette n'en portant qu'une seule. Les frondes récoltées dans la nature durant l'été montrent, dans certains cas, l'existence de deux frondes à l'intérieur d'une même fossette, l'une bien développée, l'autre très jeune, située à l'aisselle de la première et qui peut être considérée comme la fronde axillaire de la fronde fille normale (*fig.* 1). La présence de ces frondes axillaires est beaucoup plus fréquente chez *Lemna minor* L. ou *Spirodela polyrhiza* Schleid.; l'étude cytologique de leur développement a été faite par Blodgett [1]. Nous rapportons ici quelques résultats relatifs aux conditions de formation de ces frondes axillaires chez *Lemna trisulca*.

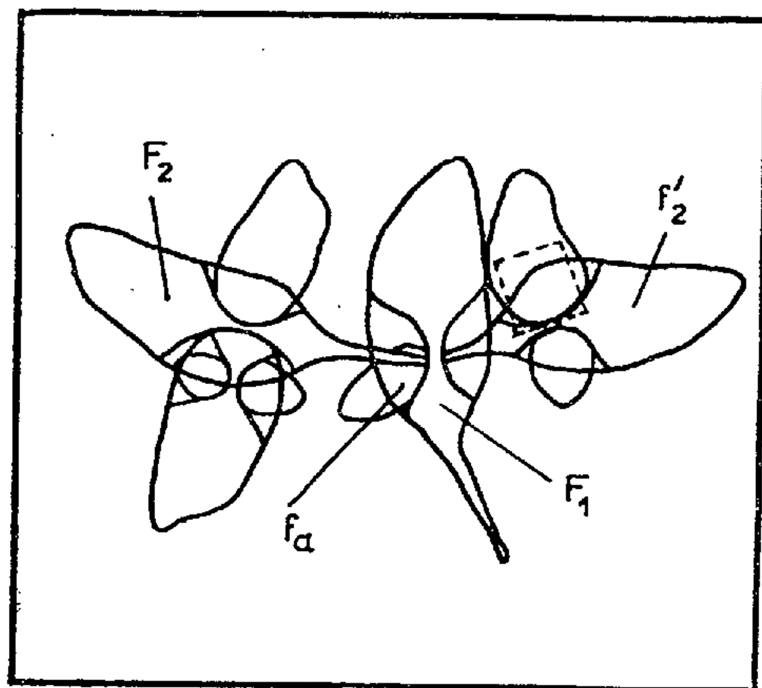



Fig. 1.

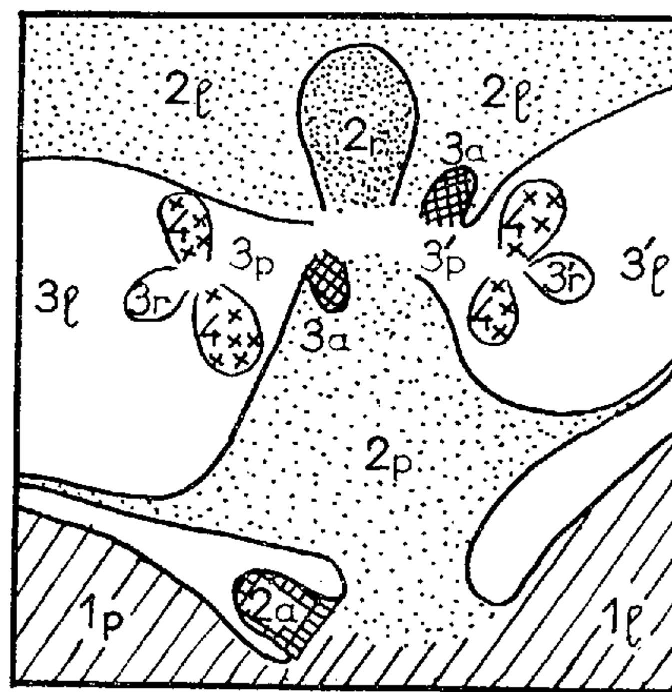



Fig. 2.

Fig. 1. — Aspect d'un clone élémentaire possédant une fronde axillaire (vu par la face supérieure). $F_1$, fronde mère; $F_2$, fronde fille dominante; $f'_2$, fronde fille dominée; $f_a$, fronde axillaire.

Fig. 2. — Détail (vu en plan) de la région encadrée sur le dessin de la figure 1 (frondes colorées par le réactif de Feulgen; les diverses générations de frondes ainsi que les ébauches de racines sont vues par transparence). En hachures (1) première génération. En pointillés (2) : seconde génération. En blanc (3) : troisième génération. En croix (4) : quatrième génération. En hachures croisées (*a*) : massifs méristématiques à l'origine des frondes axillaires (2 *a* : ébauche de la fronde axillaire de la fronde de seconde génération 2). Limbe : *l*, méristème de racine, *r*; zone « pétiolaire », *p*.

1. *Observations morphologiques et cytologiques.* — A chaque nouvelle génération de frondes filles, un petit massif de cellules méristématiques, constituant l'ébauche du bourgeon axillaire, s'individualise à l'aisselle du territoire qui se développera en « pétiole » (*fig.* 2), au niveau de l'insertion de la fronde fille sur la fronde mère. Lors du développement d'une fronde axillaire, il s'individualise également à sa base un massif de cellules méristématiques représentant l'ébauche d'une fronde axillaire de seconde génération.

Dans un clone élémentaire formé d'une fronde mère et de ses deux frondes filles, l'une de celles-ci peut être considérée comme une fronde dominante [2]; nous avons pu observer que les frondes axillaires sont toujours produites du côté de la fronde dominante, alors que seulement

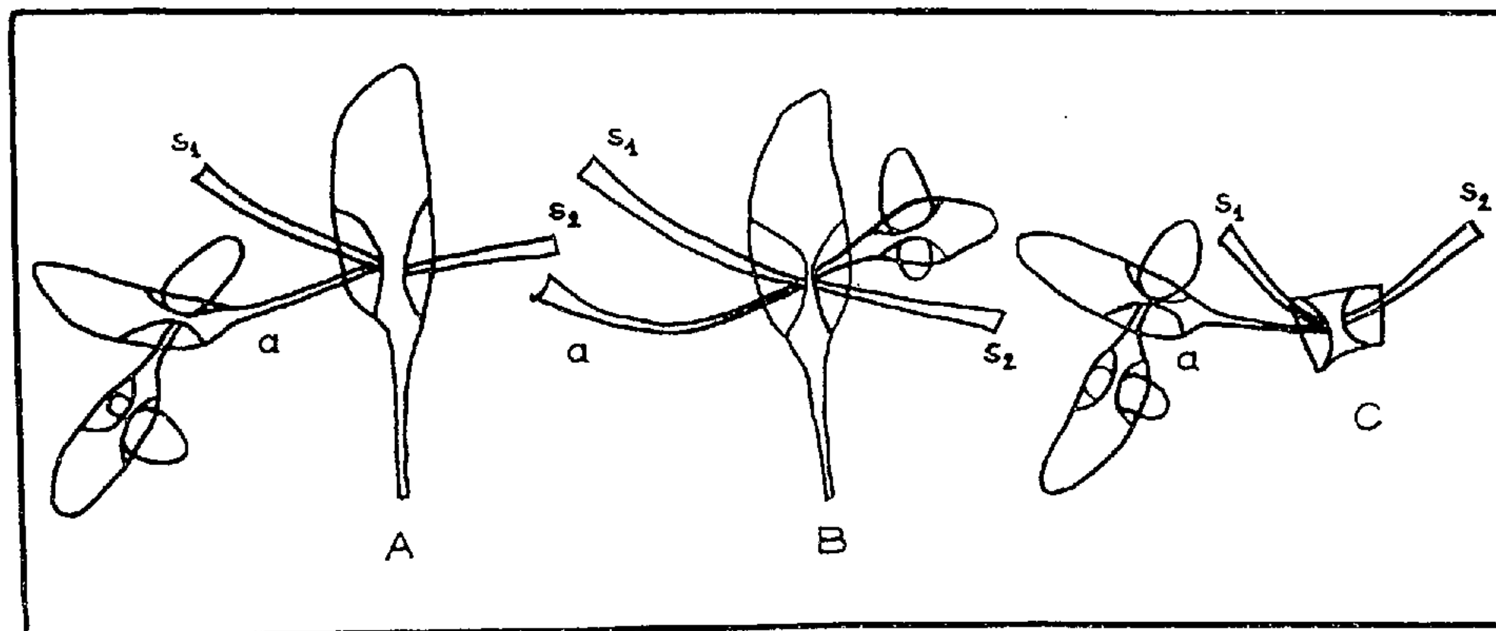



Fig. 3. — Dessin de trois clones élémentaires pris au même stade initial et soumis aux expériences décrites.

A. Poussée du bourgeon axillaire (*a*) du côté dominant après section en ($s_1$), ($s_2$), des limbes des frondes filles normales.

B. Poussée du bourgeon axillaire du côté dominé après section des limbes des frondes filles normales et section du limbe du bourgeon axillaire du côté dominant.

C. Influence nulle de la réduction de la fronde mère sur la poussée des frondes axillaires.

dans de très rares cas, le massif de cellules méristématiques à l'origine de la fronde axillaire du côté dominé se développera pour donner la fronde axillaire adulte.

2. *Action d'ablations expérimentales.* — L'excision des limbes des frondes filles provoque une augmentation considérable du nombre des frondes axillaires en voie de croissance : jusqu'à 80 % des frondes axillaires du côté dominant et 15 % du côté dominé (*fig.* 3 A).

— Lorsque seule la fronde axillaire du côté dominant se développe, l'excision du limbe de cette dernière provoque dans tous les cas le développement de la fronde axillaire du côté dominé (*fig.* 3 B) et, en même temps, dans quelques très rares cas, la poussée des frondes axillaires de seconde génération du côté dominant.

— L'élimination chirurgicale de la quasi-totalité de la fronde mère n'entraîne pas de modification sensible de la production des frondes

axillaires (*fig.* 3 C), mais affecte leur vitesse de croissance et leur taille adulte. Il est nécessaire de laisser un fragment de fronde mère reliant les deux frondes filles pour éviter des lésions des méristèmes « pétiolaires » situés à la base des frondes filles.

3. *Influence de substances de croissance synthétiques sur le développement des frondes axillaires.* — Seules les fortes concentrations de kinétine ajoutée au milieu de culture ($10^{-6}$ et $10^{-5}$ M) affectent notablement le développement des frondes axillaires. A ces concentrations, les frondes axillaires du côté dominant et du côté dominé se développent en même temps et avec la même fréquence. L'excision du limbe de la fronde axillaire du côté dominant provoque dans tous les cas la poussée de la fronde axillaire correspondante de seconde génération et dans environ 20 % des cas la poussée de la fronde axillaire de seconde génération du côté dominé.

L'acide gibbérellique a une activité tout à fait semblable à celle de la kinétine; il favorise la poussée des frondes axillaires du côté dominé et la production des frondes axillaires secondaires. Par contre, l'acide β-indole-acétique est sans action nette sur la production des frondes axillaires.

*Conclusion.* — Le développement du massif de cellules méristématiques à l'origine de la fronde axillaire est donc sous la dépendance des frondes filles normales qui semblent inhiber sa poussée. La fronde mère agit seulement sur la vitesse de croissance et sur la taille finale des frondes axillaires. Enfin, on retrouve d'une manière beaucoup plus accentuée le phénomène de dominance signalé à propos des frondes filles; la fronde axillaire située du côté de la fronde fille dominante exerce une inhibition très forte sur la fronde axillaire située du côté opposé. La kinétine et l'acide gibbérellique affectent très nettement cette corrélation d'inhibition de croissance en stimulant la poussée du bourgeon axillaire situé du côté dominé. La fronde axillaire de première génération exerce une inhibition très importante sur la fronde axillaire de seconde génération située à sa base; cette inhibition peut être également levée par l'emploi de kinétine ou d'acide gibbérellique.

(1) F. Blodgett, *Bot. Gaz.*, 60, 1915, p. 383-390.
(2) J. Guern, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 894.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison de l'influence de la nutrition nitrique et ammoniacale combinée ou non avec une déficience en acide phosphorique, sur l'absorption et le métabolisme des anions-cations et plus particulièrement des acides organiques chez le Maïs.* Note (*) de

M. **Yves Coïc** M^mes **Christiane Lesaint** et **Françoise Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le maïs a été alimenté soit par une solution exclusivement ammoniacale, soit par une solution exclusivement nitrique. Puisque l'azote est apporté, soit sous forme de cation $NH_4^+$, soit sous forme d'anion $NO_3^-$, la composition en autres cations et anions des deux types de solutions nutritives est obligatoirement différente : nous avons diminué de moitié la concentration des cations en alimentation ammoniacale, sans changer la concentration des anions si importants dans le métabolisme ($PO_4^{\equiv}$, $SO_4^{=}$). Nous avons utilisé des solutions coulantes assez concentrées, avec un grand débit, pour que la disponibilité des éléments soit très grande vis-à-vis de la quantité absorbée, et pour éliminer rapidement l'acidité ou l'alcalinité physiologiques. Quinze jours après la levée, ce qui fait quinze jours avant le prélèvement, la moitié des plantes de chaque catégorie ont été alimentées par des solutions ammoniacale et nitrique sans acide phosphorique.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

*Métabolisme et équilibre anions-cations (limbe de maïs).*

| Valeurs en milliéquivalents pour 100 g de matière fraîche. | $NO_3$ + P. | | $NO_3$ — P. | | $NH_4$ + P. | | $NH_4$ — P. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Anions. | Cations. | Anions. | Cations. | Anions. | Cations. | Anions. | Cations. |
| N total (transformé en méquiv. $NO_3^-$ ou $NH_4^+$) | 45 | – | 35 | – | – | 49 | – | 39 |
| P total (en $PO_4^{\equiv}$) | 7,5 | – | 0,6 | – | 12,4 | – | 1,0 | – |
| S total (transformé en méquiv $SO_4^{=}$)$^s$ | 3,6 | – | 2,8 | – | 4,85 | – | 4,1 | – |
| Cl total | 5,8 | – | 9,8 | – | 6,6 | – | 12,4 | – |
| K | – | 13,1 | – | 14,5 | – | 13,1 | – | 11,8 |
| Ca | – | 6,2 | – | 6,6 | – | 4,0 | – | 6,3 |
| Mg | – | 5,2 | – | 5,5 | – | 3,3 | – | 3,9 |
| Cations totaux | – | 24,5 | – | 26,6 | – | 20,4 | – | 22,0 |
| Acidité totale titrée | 22,7 | – | 21,1 | – | 18,7 | – | 17,7 | – |
| Acide succinique | 0,2 | – | 0,2 | – | 0,2 | – | 0,2 | – |
| » aconitique | 10,3 | – | 12,7 | – | 2,4 | – | 4,6 | – |
| » malique | 1,1 | – | 1,4 | – | 0,5 | – | 1,2 | – |
| » citrique | 0,5 | – | 0,3 | – | 0,3 | – | 0,4 | – |
| » quinique + shikimique | 0,3 | – | 1,0 | – | 0,2 | – | 0,8 | – |
| $PO_4^{\equiv}$ | 4,8 | – | 0 | – | 7,3 | – | 0 | – |
| $SO_4^{=}$ | 0,95 | – | 1,05 | – | 1,95 | – | 2,45 | – |

La nutrition ammoniacale n'a approximativement pas déprimé la croissance du maïs, tandis que la déficience en acide phosphorique l'a très fortement diminuée.

*Effets comparés des alimentations ammoniacale et nitrique.* — Nous constatons, dans les deux cas, une absorption préférentielle de l'azote vis-à-vis des autres cations et anions. L'absorption de l'azote est approximativement la même dans les deux cas. Par contre, il est absorbé beaucoup plus d'acide phosphorique en alimentation ammoniacale ainsi qu'il a été maintes fois constaté; il est aussi absorbé plus de soufre. Inversement, l'absorption des cations est plus faible en alimentation ammoniacale, celle des bivalents étant plus amoindrie que celle du potassium. En alimentation ammoniacale, il y a acidification physiologique de la solution nutritive, en conséquence de l'excès des cations sur les anions absorbés : excès de 53,9 méquiv pour 100 g de matière fraîche, si l'on considère que l'acide phosphorique est absorbé comme ion monovalent $PO_4H_2^-$ (dans le tableau nous avons compté l'ion phosphorique comme trivalent). En alimentation nitrique, il y a alcalinisation physiologique, car il y a 32,4 méquiv d'excès d'anions sur les cations absorbés.

On peut penser que l'acidification et l'alcalinisation physiologiques sont postérieures au métabolisme de l'azote dans les racines : en alimentation ammoniacale, dans une phase initiale d'installation, il serait absorbé autant d'anions que de cations; mais, en conséquence du passage rapide de $NH_4^+$ dans le métabolisme, il y aurait, en « régime permanent », absorption préférentielle des cations ($NH_4^+$ principalement) sur les anions. En alimentation nitrique, après une phase initiale d'absorption anions-cations équilibrée, il y aurait, en conséquence de la réduction rapide des nitrates dans les racines, absorption préférentielle des anions ($NO_3^-$ principalement) sur les cations en « régime permanent ». Bien entendu, l'antagonisme de $NH_4^+$ ou $NO_3^-$ se fait sentir sur les autres cations ou anions et il est plus normal de dire que les cations $K^+$, $Ca^{++}$, $Mg^{++}$ ont diminué en alimentation ammoniacale et que les anions autres que $NO_3^-$ ont diminué en alimentation nitrique.

Ainsi que l'écrit Arnon [1] : « Dans la plante, la balance électrostatique parmi les ions non incorporés dans les substances organiques est maintenue par la production d'acides organiques ». En alimentation nitrique, il y a donc beaucoup plus d'acides organiques distraits du métabolisme pour assurer l'équilibre électrostatique par suite de la prépondérance des cations sur les anions minéraux non métabolisés. Chez le Maïs, cet accroissement des acides organiques en alimentation nitrique, par rapport à l'alimentation ammoniacale, tient à peu près également à la diminution des anions minéraux non métabolisés qu'à l'augmentation des cations absorbés et c'est la relative faiblesse de cette dernière augmentation qui explique qu'il y ait un net mais relativement faible accroissement de l'acidité totale titrée (après élimination des cations minéraux et acides

aminés). La concentration de tous les acides organiques est abaissée en nutrition ammoniacale sauf celle de l'acide succinique relativement stable. Celle de l'acide aconitique a été la plus diminuée, et nous pensons que c'est l'acide (ou les acides) trouvé le plus abondant en alimentation naturelle, c'est-à-dire à prépondérance nitrique, qui est susceptible de présenter la variation la plus ample.

*Effet de la déficience en acide phosphorique.* — Lorsqu'il y a déficience en acide phosphorique, nous constatons une diminution considérable de l'azote et du soufre absorbés, explicable par le manque d'utilisation de ces éléments dans la synthèse protéique (accumulation d'azote soluble; et le tableau montre bien la diminution du soufre métabolisé). L'absorption plus forte du chlore laisse penser que le phosphore ne joue pas un rôle important dans l'utilisation de cet élément. En alimentation ammoniacale, la déficience en phosphore semble favoriser, entre cations $K^+$, $Ca^{++}$, $Mg^{++}$, un équilibre comportant plus de bivalents et principalement de calcium vis-à-vis du potassium.

Le manque d'ions $PO_4^{\equiv}$ est compensé en partie par une augmentation de la concentration de tous les acides organiques, sauf le succinique qui reste constant et l'acide citrique dont on ne peut rien dire. L'accroissement particulièrement grand du groupe acides quinique + shikimique, incite à penser que la déficience en acide phosphorique trouble l'utilisation anabolique de ces acides.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) D. I. Arnon, *Soil Sc.*, 48, 1939, p. 295-307.

*(Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.)*

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Xérochasie et hygrochasie dans la famille des Acanthacées.* Note (*) de M. **Yves Sell**, transmise par M. Louis Emberger.

L'étude des capsules, faite par techniques anatomiques et optiques dans 25 espèces d'*Acanthaceæ s. lat.* (20 xérochasiques, 5 hygrochasiques), montre le même mécanisme d'écartement des valves : contraction, par dessiccation, d'une file de cellules à disposition transversale des micelles cellulosiques; la particularité des hygrochasiques est que le bec de la capsule résiste longtemps aux forces d'écartement des valves et ne cède que s'il est humecté d'eau.

A l'instigation de M. Maresquelle, désireux de voir l'évolution des Acanthacées au niveau des différenciations capsulaires, puis avec les précieux conseils de M. Bremekamp, intéressé par la comparaison entre les structures xérochasiques et les structures hygrochasiques [*voir* Bremekamp, 1926 (1) et Stopp, 1958 (2)], une étude anatomique et optique a été faite sur les mécanismes de déhiscence dans 25 espèces, dont 20 sont xérochasiques (la capsule s'ouvre par la dessiccation) et 5 hygrochasiques (la déhiscence se fait peu de temps après mise en contact avec l'eau, et alors de façon très brutale). Genres étudiés parmi les *Acanthaceæ s. str.* (*voir* Bremekamp, 1953) (1) : *Acanthus, Andrographis, Asystasia, Barleria, Blechum, Crossandra, Dicliptera, Dychoriste, Eranthemum, Hemigraphis, Hypoestes, Jacobinia, Justicia, Monechma, Pseuderanthemum, Ruellia*; parmi les groupes affines : *Elytraria, Nelsonia, Thunbergia.* Voici un premier aperçu des résultats.

1° Toutes les espèces étudiées ont en commun un mécanisme fondamental xérochasique d'écartement des valves du fruit; en effet, toute capsule ouverte se referme par une humectation suffisante.

2° L'étude anatomique montre dans tous les cas le même système moteur responsable de l'écartement des valves : piliers longitudinaux de cellules lignifiées, situés dans les zones de soudure des carpelles (septums), comprenant une couche externe de cellules à ponctuations transversales, et une couche interne de cellules à ponctuations longitudinales; entre ces deux couches se situe une couche intermédiaire faite de cellules à lumière relativement plus grande et à ponctuations non orientées. La flexion d'une valve vers l'extérieur s'explique par le raccourcissement de la couche externe et le non-raccourcissement de la couche interne sous l'influence de la dessiccation.

3° L'étude optique confirme entièrement la structure micellaire annoncée par l'orientation des ponctuations : la méthode de la coloration dichroïque (chloro-iodure de zinc) montre la coloration intense quand la lumière polarisée utilisée vibre dans le sens des fibres micellaires; la méthode de la biréfringence montre que, sous nicols croisés, les teintes de polarisation

(apparaissant quand les cellules sont orientées à 45° par rapport aux nicols) se déplacent dans l'échelle de Newton, sous l'influence d'une différence de marche supplémentaire (gypse teinte sensible), dans le sens que fait prévoir la position de l'axe du gypse par rapport à l'axe des micelles cellulosiques. Dans la première méthode, la délignification préalable est nécessaire (usage de l'hypochlorite de sodium, puis du sulfite de sodium); elle ne l'est pas dans la seconde. Tous les résultats sont concordants, démontrant l'orientation micellaire longitudinale dans la couche interne, l'orientation transversale dans la couche externe.

4° Les forces créées par la dessiccation étant toujours responsables de l'écartement des valves, il reste à expliquer la différence entre les espèces xérochasiques et les espèces hygrochasiques. On notera d'abord que dans les deux cas l'écartement des valves est retardé par la solidité de la pointe (ou bec) de la capsule : le bec ne se rompt qu'assez tard, sous l'influence d'une tension déjà forte, développée par l'appareil moteur d'écartement. Mais chez les hygrochasiques la rupture du bec se fait à sec, tandis qu'elle exige un apport d'eau chez les hygrochasiques. L'étude comparative a été faite surtout sur des *Ruellia* : *R. hybrida* Pursh. et *R. amoena* Nees xérochasiques; *R. lorentziana* Griseb. et *R. tuberosa* L. hygrochasiques. Des expériences simples (coupure ou brûlure du bec) permettent de localiser avec certitude dans le bec la particularité spéciale des hygrochasiques.

5° L'interprétation de la propriété du bec d'hygrochasique n'est pas encore possible. Certains indices, tirés de l'usage du rouge de ruthénium ainsi que de l'acétate basique de plomb (mais non de l'acétate neutre !), font penser à une différence au niveau des pectines : à cause des propriétés spéciales de ces substances vis-à-vis des composés pectiques, à cause aussi d'une hydrophilie possible de ces composés. Mais le détail du mécanisme n'apparaît pas encore.

Les questions qui se posent actuellement sont donc : analyse des phénomènes de collage et décollage dans le bec d'une hygrochasique; recherche d'autres espèces hygrochasiques, afin de savoir si elles comportent toujours, comme dans les cas étudiés, un mécanisme fondamental de xérochasie pour l'écartement des valves; afin de savoir également s'il y a vraiment développement convergent de l'adaptation hygrochasique avec les mêmes particularités dans des genres très différents d'Acanthacées. Il faudra aussi poursuivre l'étude dans le milieu naturel afin de savoir si la distinction, qui est si nette dans le fonctionnement capsulaire, correspond aussi à des différences écologiques.

Dès à présent on peut être frappé par la confirmation apportée à l'idée, d'ailleurs classique, de la haute spécialisation de la famille des Acanthacées : alors que les Scrofulariées présentent des capsules variables et aux mécanismes souvent peu différenciés (pouvant d'ailleurs être hygro-

chasiques dans certains genres), on trouve chez les Acanthacées une décision rigide en faveur d'un mécanisme typique et uniforme; il en résulte que les hygrochasiques sont aussi xérochasiques, puisqu'elles utilisent la sécheresse pour tendre le ressort, et ensuite l'eau pour en déclencher le mouvement.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) C. E. B. BREMEKAMP, *South Afric. J. Sc.*, 23, 1926, p. 488-491; *Proc. Konink. Ak. v. Wetensch.*, C, 56, 1953, p. 533-554.

(2) K. STOPP, *Botan. Stud.*, 8, 1958, p. 94.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le « lespécapitoside », flavonoside difficilement hydrolysable des feuilles du* Lespedeza capitata *Michx.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Alain Charles**, présentée par M. René Souèges.

Des feuilles sèches du *Lespedeza capitata* a été isolée à l'état cristallisé une substance qui, selon les réactions colorées, le spectre ultraviolet, les produits de dégradation alcaline doit être rattachée aux flavonoïdes. D'après les essais d'hydrolyse acide, le spectre infrarouge, il s'agirait d'un nouvel hétéroside difficilement hydrolysable (hexityl-lutéoline) pour lequel est proposé le nom de « lespécapitoside ».

Au cours de recherches sur les pigments flavoniques des Légumineuses ([1]) nous avons été amené à examiner une espèce médicinale le *Lespedeza capitata* Michx originaire d'Amérique du Nord et cultivable en France.

Une étude préliminaire, par chromatographie sur papier, de la répartition des flavonoïdes dans les divers organes (racine, tige, feuille, fleur, fruit) ayant montré la richesse particulière des feuilles jeunes, c'est à partir de celles-ci que fut tentée l'extraction des flavones. Parmi les diverses méthodes essayées, la technique suivante a fourni les meilleurs résultats : les feuilles sèches, pulvérisées, ont été épuisées successivement, dans un appareil à extraction continue à chaud, par divers solvants : éther de pétrole chloroforme, éther, acétate d'éthyle. Ces traitements doivent être assez prolongés (au moins 8 h); seul l'acétate d'éthyle contient des quantités appréciables de dérivés flavoniques (l'éther n'en contient que des traces, qui feront l'objet d'une étude ultérieure). Par concentration de ce solvant, par distillation sous pression réduite, est obtenu un produit brut, sous forme d'une poudre jaune grisâtre (Rdt environ 1 %) fournissant avec le magnésium en milieu chlorhydrique une coloration orangée et en chromatographie ascendante sur papier avec le butanol acétique de Partridge, une tache ayant un $R_f$ voisin de 0,48, de fluorescence brun rosé et se colorant en jaune avec la potasse alcoolique. Par recristallisation d'abord dans l'alcool à 40$^c$, puis dans l'acétone contenant 10 % d'eau, a été obtenue une substance jaune pâle inodore et insipide cristallisée en fines aiguilles (Rdt 1 ‰). Celle-ci, de réaction neutre, est insoluble dans l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther, très peu soluble à froid dans l'acétate d'éthyle, l'acétone et l'eau; elle est assez soluble surtout à chaud dans les alcools éthylique et méthylique. Le point de fusion a été déterminé selon deux techniques différentes : il est de 286-288° au bloc Maquenne, et de 246-248° au banc Kofler; le produit cristallisé contient de l'eau d'hydratation; sous un vide de 20 mm de mercure et à la température d'ébullition du xylène (138°), la perte de poids est de l'ordre de 4 %.

Le spectre ultraviolet, effectué sur une solution alcoolique à 1 pour 50 000, présente deux maximums à 260 et 350 mμ (spectre proche de celui de la

lutéoline), le spectre infrarouge (émulsion dans le nujol) montre des bandes d'absorption à 2,9, 6,1, 9,3, 9,7, 10,2, 10,4, 11,9 et 12,9. En chromatographie ascendante sur papier (Arches n° 302) le $R_f$ est de 0,48 dans le butanol acétique 0,32 dans le mélange alcool isoamylique, hexane, acide acétique, eau (3-1-3-3) et 0,46 dans l'acide acétique à 15 % (révélation par la lumière ultraviolette : fluorescence brun rosé, ou le trichlorure d'aluminium : coloration jaune vif). Les réactions colorées sont celles des flavonoïdes : teinte jaune intense en milieu alcalin disparaissant en milieu acide, vert brun avec le chlorure ferrique, fluorescence jaune avec le chlorure d'aluminium. La coloration orangée obtenue avec le magnésium en milieu chlorhydrique indique qu'il s'agit d'une flavone vraie et non d'un flavonol.

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants : $C_{21}H_{20}O_{11}$, $OH_2$, calculé %, C 54,07; H 4,72; trouvé %, C 53,33; H 4,71. L'indice de méthoxyle est pratiquement nul. La teneur en hydroxyles acétylables (acétylation pyridinée) est de 27,20 % correspondant à huit hydroxyles (chiffre théorique : 29 %) (F du dérivé acétylé 162°). Différentes propriétés (spectre ultraviolet, valeur du $R_f$, fluorescence en lumière ultraviolette) faisant penser à un hétéroside; nous avons effectué divers essais d'hydrolyse soit au bain-marie bouillant avec l'acide sulfurique à diverses concentrations (2 à 5 %) et pendant des temps variables (de 2 à 6 h) soit à froid pendant un mois, avec l'acide chlorhydrique à 1 % en milieu acétonique. Dans tous les cas, il n'a été obtenu que des traces de sucres réducteurs; après action de l'acide, il apparaît en chromatographie sur papier une tache de $R_f$ voisin de 0,85 (dans le butanol acétique) correspondant, non pas à une génine, mais à un produit de transformation de l'hétéroside. Enfin la substance a été soumise à la dégradation alcaline (action de la potasse pendant 5 mn à 240°) dans la fraction phénolique a été caractérisé le phloroglucinol et de la fraction acide a été séparé l'acide protocatéchique. D'après tous ces résultats le produit obtenu paraît être un hétéroside flavonique difficilement hydrolysable correspondant à une hexityl-lutéoline du même groupe que la vitexine [2], l'orientine [3] ou la scoparine [4]; pour cet hétéroside, que nous supposons nouveau, est proposé le nom de « lespécapitoside ».

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) R. R. Paris, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443.

(2) W. H. Evans, Mc Gookin, L. Jurd, A. Robertson et W. R. N. Williamson, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3510.

(3) L. Hörhammer, H. Wagner, H. Niesshlag et G. Wildi, *Archiv. Pharm.*, 292, n° 64, 1959, p. 380.

(4) R-R. Paris et A. Stambouli, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1659.

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

AGRONOMIE. — *Rôle des phénomènes de contact racines-particules de sol dans l'alimentation phosphorique des plantes.* Note (*) de M. **Robert Blanchet**, Mme **Colette Chaumont** et M. **Roger Studer**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les phénomènes de contact racines-particules de sol, qui s'exercent au niveau des fractions colloïdales, jouent un rôle important dans l'alimentation phosphorique des végétaux; il est nécessaire de considérer ce facteur lors de l'appréciation du pouvoir alimentaire des sols.

L'insuffisance de la théorie selon laquelle les plantes s'alimentent exclusivement à partir des ions minéraux dissous dans la solution du sol a conduit Jenny à formuler une autre hypothèse, celle de l'absorption par contact plus ou moins direct des racines et des particules de sol (1). Bien qu'elle soit très discutée, cette nouvelle théorie est apparue susceptible d'éclairer divers aspects de l'alimentation phosphorique des végétaux (2), (3), (4). Nous en apportons ici la confirmation expérimentale directe, et en tirons quelques conséquences quant à l'examen du niveau des réserves phosphoriques des sols.

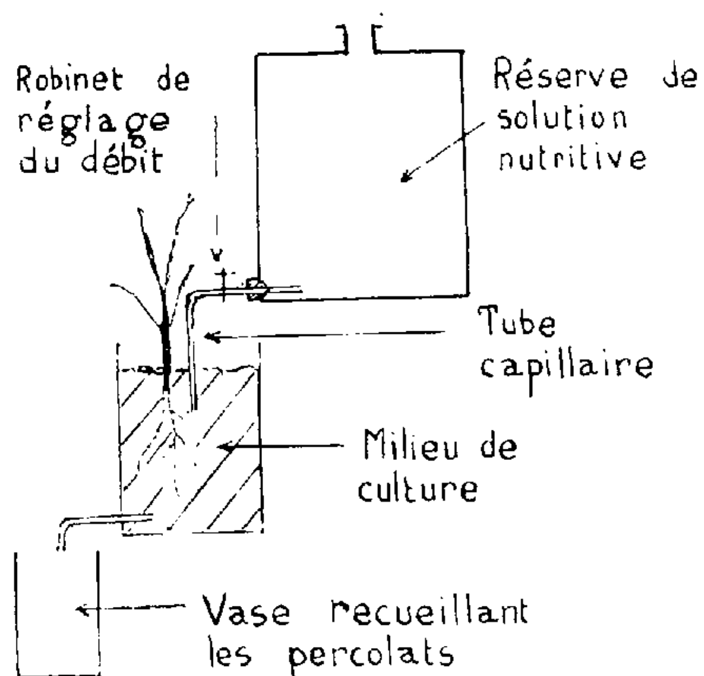



Fig. 1.

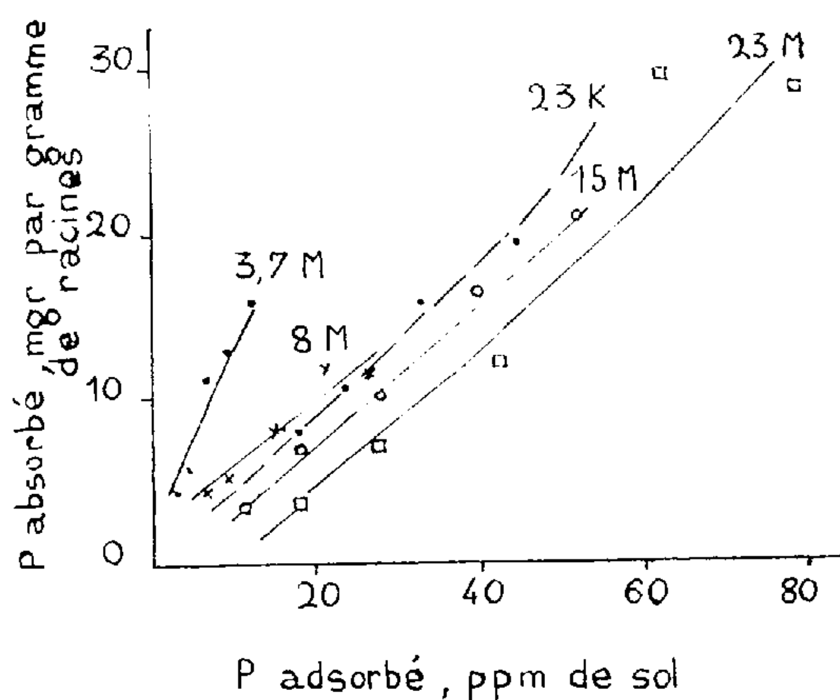



Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental utilisé.

Fig. 2. — Quantités de phosphore absorbées par les plantes en fonction des teneurs des divers sols en phosphore adsorbé.

*Techniques expérimentales.* — Cette étude a été effectuée en comparant l'alimentation phosphorique de *Lolium italicum* dans des sols synthétiques de teneurs croissantes en argiles d'une part, et en phosphore, d'autre part, percolés continuellement par des solutions nutritives de concentrations croissantes en phosphore. Cette percolation avait pour but de maintenir constante la composition des solutions de ces sols (*fig.* 1). Les milieux, constitués par des mélanges d'argiles et de quarzt broyé, renfermaient les proportions suivantes de colloïdes argileux :

Montmorillonite de Camp-Bertaux : o (quartz pur), 3,7, 8, 15 et 23 %.

Kaolinite des Eyzies : 23 % (capacité d'échange de cations identique à celle du milieu contenant 3,7 % de montmorillonite, surface externe des particules voisine de celle du milieu à 23 % de montmorillonite).

Chacun de ces milieux a été subdivisé en cinq lots qui ont été enrichis en éléments nutritifs, notamment en ions $PO_4$ adsorbés, de telle sorte que leurs solutions du sol renferment respectivement 0,1, 0,2, 0,5, 1,2 et 2,5 mg de phosphore par litre. Au cours de la culture, ils ont été percolés par des solutions de mêmes concentrations en phosphore, contenant en outre des quantités uniformes et largement suffisantes d'azote, de soufre, de potassium, de calcium, de magnésium et d'oligoéléments. La teneur en phosphore des percolats était contrôlée régulièrement, afin de s'assurer que le débit était suffisant pour éviter l'appauvrissement des phases

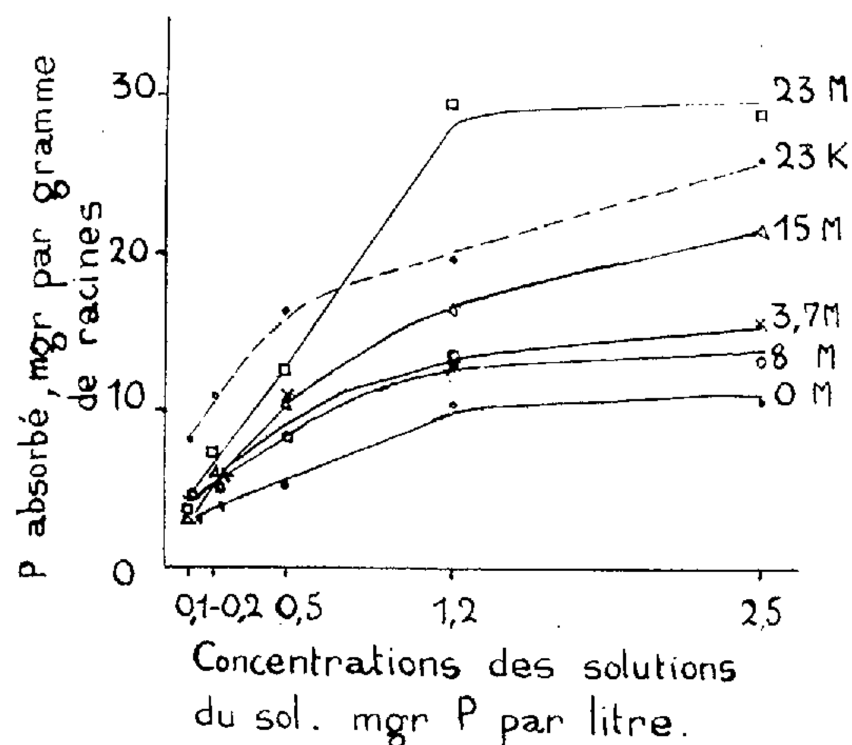



Fig. 3.

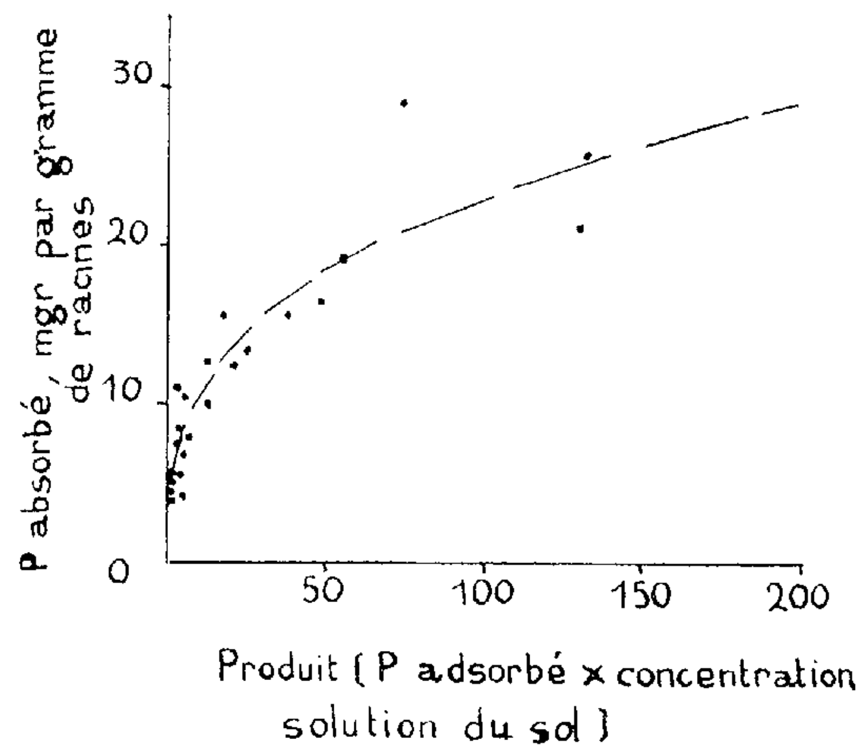



Fig. 4.

Fig. 3. — Quantités de phosphore absorbées, en fonction de la concentration des solutions du sol, dans les milieux de teneurs croissantes en argiles.

Fig. 4. — Quantités de phosphore absorbées, en fonction du produit (stock × concentration).

liquide et solide. Le pH des milieux était maintenu à 6,8; la perméabilité et l'aération étaient assurées par le quartz grossier. Deux coupes successives de ray-grass ont été effectuées.

*Résultats.* — Ceux-ci sont indiqués par les figures 2, 3 et 4. La figure 2, qui représente les quantités de phosphore absorbées en fonction des teneurs des sols en ions $PO_4$ adsorbés, montre que, *pour un stock de phosphore donné,* les teneurs croissantes en adsorbants freinent l'alimentation. C'est un fait bien connu.

Si l'on considère maintenant les concentrations en ions $PO_4'''$ des solutions du sol, on constate un effet inverse (*fig.* 3) : *à une concentration donnée,* l'alimentation est d'autant plus intense que la teneur en argile est plus élevée. Cette alimentation ne s'est donc pas effectuée uniquement

aux dépens de la solution du sol, mais également aux dépens des « essaims » d'ions $PO_4$ adsorbés, d'autant plus nombreux, à une concentration déterminée de la solution, que la teneur en adsorbants est plus grande. En concentrant autour d'elles les ions $PO_4'''$, les particules d'argile favorisent fortement l'alimentation. C'est l'effet de contact racines-particules de sol.

Les résultats obtenus sur la kaolinite montrent que cet effet est imputable à la surface externe des particules d'argile, facilement accessible aux racines, et non à leur surface interne ou à leur capacité d'échange de cations.

Ce double rôle des adsorbants, l'un défavorable, l'autre favorable, ne permet pas d'apprécier correctement le pouvoir alimentaire des sols à l'aide d'un seul critère, qu'il s'agisse de la concentration de la solution du sol ou du stock de phosphore dit assimilable (*fig.* 2 et 3). Il est nécessaire de considérer à la fois les deux facteurs, par exemple sous forme de leur produit, qui rend assez bien compte ici de l'alimentation phosphorique des plantes (*fig.* 4).

*Conclusions.* — Si l'alimentation phosphorique des végétaux s'effectue essentiellement aux dépens de la solution du sol dans les milieux sableux de faible pouvoir adsorbant, elle s'exerce aussi par l'intermédiaire des contacts racines-particules de sols dans les milieux plus riches en colloïdes, présentant de grandes surfaces d'adsorption des ions $PO_4'''$. Outre la solution du sol, les essaims d'ions $PO_4'''$ adsorbés concourent alors largement à l'alimentation. Dans l'appréciation du pouvoir alimentaire des sols, il est indispensable de considérer l'ensemble des données : concentration de la solution du sol, pouvoir adsorbant, réserves adsorbées et éventuellement mobilité de celles-ci.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) H. JENNY, in *Mineral Nutrition of Plants*, University Wisconsin Press, 1953, p. 107-132.

(2) R. BLANCHET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2739.

(3) R. BLANCHET, *Ann. Agron.*, 3, 1959, p. 267-307.

(4) R. SCOTT RUSSELL, E. W. RUSSELL et P. G. MARAIS, *J. Soil Sc.*, 8, 1957, p. 248-267.

(*I. N. R. A., Station Agronomique, Châteauroux.*)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications de l'assortiment chromosomique dans des cellules cultivées en présence d'extrait embryonnaire hétérospécifique.* Note (*) de M. **Jacques Frederic** et M<sup>lle</sup> **Janine Corin**, présentée par M. Robert Courrier.

Des cellules de Poulet ont été cultivées en présence d'extrait embryonnaire de Souris et des cellules humaines en présence d'extrait embryonnaire de Poulet (ces extraits étant préparés extemporanément et représentant la source principale de matériaux nutritifs dans le milieu de culture). Dans ces deux cas, des altérations importantes du caryotype ont été observées après peu de jours.

On sait que des cellules à caryotype hybride peuvent apparaître *in vitro* dans des cultures mixtes de deux lignées cellulaires provenant l'une et l'autre de Souris, mais différentes par leur assortiment chromosomique (1), (2). Nous nous sommes demandés si le caryotype de cellules prélevées à un animal donné ne pouvait être modifié lorsque ces cellules sont cultivées en présence d'extrait d'embryons d'un autre animal à caryotype différent. Nos premiers résultats concernent les altérations de l'assortiment chromosomique dans des cellules de *Poulet* cultivées en présence d'extrait embryonnaire de *Souris*, et dans des *cellules humaines* cultivées en présence d'extrait embryonnaire de *Poulet*. Les observations ont été faites sur des cultures à « court terme » et non sur des souches longuement entretenues *in vitro*.

Des fibroblastes et myoblastes d'embryons de Poulet ont été cultivés selon nos techniques habituelles (3). Milieu de culture : liquide de Tyrode (79 %), plasma de Coq (1 %) et extrait embryonnaire (20 %). Ce dernier était soit de l'extrait embryonnaire de Souris, soit, pour les témoins correspondants, de l'extrait embryonnaire de Poulet; l'un et l'autre préparé extemporanément à partir d'embryons vivants. Nous avons aussi cultivé des fibroblastes d'un embryon humain mâle de deux mois, dans le milieu suivant : liquide de Hanks (74 %) plasma de Coq (1 %) et extrait embryonnaire de Poulet (25 %); ce dernier représente donc la source principale de matériaux nutritifs. D'autres tissus humains ont été cultivés en milieux synthétiques (milieu Parker 199, 40 % dans du liquide de Hanks) contenant 20 % de sérum humain ou de Poulain. Les extraits embryonnaires ne contenaient aucune cellule restée vivante; nous l'avons vérifié en les incubant pendant plusieurs jours à 38°.

A. *Altérations du caryotype dans les cellules de Poulet.* — Le caryotype normal du Poulet (3) comprend 36 chromosomes et une quarantaine de « microchromosomes » (*fig.* 1; P-*a*). Ces derniers ne pouvant être étudiés avec précision, nous n'avons envisagé ici que les grands éléments. Déjà après deux jours de croissance en présence d'extrait embryonnaire de Souris, des anomalies s'observent dans un certain nombre de mitoses. Ce sont

notamment : des inégalités de taille des deux chromosomes d'une même paire, des modifications de position du centromère (pour les deux chromosomes d'une même paire ou pour l'un d'eux seulement), des inégalités de longueur des chromatides d'un même chromosome, des translocations d'un élément sur un autre, des chromosomes dicentriques. Six jours après l'explantation, outre des mitoses restées apparemment normales ou présentant les anomalies décrites ci-dessus, on en trouve dans lesquelles l'assortiment chromosomique est fort aberrant. De tels assortiments, dont la composition diffère d'un cas à l'autre, comportent en général un nombre nettement plus élevé de chromosomes, surtout de grands éléments (*fig.* 1;




Fig. 1. — *Groupe* P : quatre assortiments chromosomiques de *Poulet*. Les très petits éléments ne sont pas représentés; le nombre total de chromosomes est indiqué en bout de ligne. En *a* : caryotype normal, dans une cellule témoin (les hétérochromosomesX sont indiqués par une flèche); en *b*, *c* et *d* : caryotypes dans des cellules provenant du même individu, mais cultivées en présence d'extrait embryonnaire de Souris. *Groupe* H : trois caryotypes de *cellules humaines* (dessinés à plus petite échelle que ceux de Poulet). En *a* : caryotype normal (en bout de ligne : les hétérochromosomes X et Y); en *b* et *c* : assortiments chromosomiques dans deux cellules d'un embryon humain cultivées en présence d'extrait embryonnaire de *Poulet*. Caryotypes établis d'après des microphotographies agrandies ou des dessins à la chambre claire.

P-*b*, *c* et *d*). Plusieurs de ceux-ci ont des caractéristiques (taille et position centromérique) souvent fort divergentes de celles relevées dans le caryotype normal; il est difficile de trouver des correspondances entre les chromosomes de ce dernier et ceux des caryotypes aberrants. L'augmentation du nombre d'éléments n'est pas due à une hétéroploïdie ou une polyploïdie au sens strict du mot puisque, notamment, des chromosomes à caractéristiques inhabituelles sont apparus. Dans les cellules témoins, c'est-à-dire les cellules provenant du même individu mais cultivées en milieu nutritif homospécifique, le caryotype reste absolument normal et stable.

B. *Altérations du caryotype dans des cellules humaines.* — Nous avons aussi observé des modifications importantes dans les cellules de l'embryon humain cultivées en présence d'extrait embryonnaire de Poulet. Dix jours après l'explantation, le caryotype est profondément altéré, tandis que dans des tissus humains cultivés en milieux synthétiques et sérum, il conserve sa configuration habituelle (*fig.* 1; H-*a*). Le nombre de chromosomes est diminué. Alors qu'il est normalement de 46, il est cette fois de 40, 43 ou 44 selon les cas. Quant aux chromosomes eux-mêmes, leurs caractéristiques de taille et de position centromérique sont devenues très différentes de la normale (*fig.* 1; H-*b* et *c*). Comparés entre eux, les caryotypes modifiés ont, à première vue, un aspect assez voisin; il existe toutefois des différences assez sensibles et il n'est guère possible d'établir un classement type des chromosomes. Notamment, certains de ces derniers, pas toujours les mêmes d'une mitose à l'autre, sont en nombre impair et, de ce fait, il est impossible de les apparier; en outre, les caractéristiques chromosomiques (taille, position centromérique, grandeur relative) sont inconstantes. D'une manière générale, les éléments acro- ou télocentriques sont devenus les plus nombreux; on compte le plus souvent 26 à 29 acrocentriques, de 2 à 6 télocentriques et de 10 à 12 métacentriques. Jusqu'ici, des hétérochromosomes n'ont pu être repérés dans de tels caryotypes.

*En conclusion* de ces expériences préliminaires, il semble bien que le caryotype de cellules cultivées *in vitro* ait pu être modifié, en quelques jours, par la présence d'extraits de tissus hétérospécifiques. Les caryotypes aberrants ne paraissent pas contenir de chromosomes caractéristiques des individus à partir desquels ont été préparés les extraits embryonnaires; des chromosomes de type nouveau pour les cellules étudiées sont apparus dans les assortiments. Tout se passe comme si les modifications observées (aspect des chromosomes; composition des caryotypes) avaient été « induites » par l'extrait embryonnaire hétérospécifique.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) G. Barski, S. Sorieul et F. Cornefert, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 18.

(2) S. Sorieul et B. Ephrussi, *Nature*, 190, 1961, p. 653-654.

(3) J. Frederic, *Arch. Biol.*, 72, 1961, p. 185-209.

*(Institut d'Histologie, Laboratoire de Cytogénétique, Université de Liège.)*

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de diverses fractions de jus d'embryon « Creeper » sur la croissance de tibiotarses normaux cultivés* in vitro. Note (*) de M^me^ **Madeleine Kieny**, présentée par M. Robert Courrier.

Le jus d'embryon « Creeper » diffère du jus d'embryon « Normal » par la présence d'un facteur qui ralentit la croissance des tibiotarses normaux cultivés *in vitro*. Ce facteur est en grande partie supprimé par l'ébullition, mais se retrouve dans la fraction acétoinsoluble du jus d'embryon « Creeper ».

Dans un travail antérieur nous avons montré que l'extrait d'embryons de poulets achondroplases « Creeper » contient un facteur qui freine la croissance des tibiotarses normaux cultivés *in vitro* (Et. Wolff et M. Kieny, 1957) [1]. Après 7 jours de culture, nous avions observé un allongement de 91 % sur extrait « Normal » contre un allongement de 79 % sur extrait « Creeper ».

Le but de ce travail a été d'éprouver l'action freinatrice de diverses fractions de jus d'embryon « Creeper » obtenues par l'ébullition et par l'acétone à froid et de les comparer aux fractions de jus d'embryon « Normal ». Les jus embryonnaires « Normal » (+ +) et « Creeper » (Cp +) ont été préparés à partir d'embryons de 10 jours issus du croisement de poulets Creeper hétérozygotes (Cp + × Cp +). Les embryons sont homogénéisés au microbroyeur. Le broyat est centrifugé à 15 000 g pendant 15 mn. Ce surnageant constitue le jus embryonnaire qui est soumis à l'action de la chaleur et à celle de l'acétone à froid.

Les tibiotarses sont prélevés sur des embryons normaux de race Leghorn blanche de 6 jours et demi d'incubation et sont cultivés pendant 7 jours selon la méthode d'Et. Wolff et K. Haffen [2]. On ajoute du plasma de poulet aux milieux de culture afin de favoriser le développement des jeunes ébauches cartilagineuses (Kieny, 1958) [3].

Le milieu utilisé a la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Gélose à 1 % dans du liquide de Gey | 7 gouttes |
| Solution de tyrode pénicillinée | 4 » |
| Jus d'embryon ou fraction de jus d'embryon | 1 » |
| Plasma de poulet | 1 » |

Dans une série expérimentale préliminaire, 25 tibiotarses normaux ont été cultivés sur un milieu contenant du jus « Creeper »; les 25 tibiotarses controlatéraux ont été explantés sur des milieux à base de jus « Normal ». Les taux de croissance observés ont été respectivement de 66 % et de 78 % ($P < 0{,}01$).

1. Action de jus d'embryon bouilli. — Le jus d'embryon « Normal » ou « Creeper » est chauffé au bain-marie pendant 10 mn. à la température de 100°C. Il se forme un précipité grisâtre, qu'on sépare du liquide surnageant par une centrifugation à 15 000 g pendant 15 mn. On éprouve ensuite

l'action du liquide surnageant et celle du précipité sur la croissance de tibiotarses normaux.

*a. Surnageant après ébullition* (tableau, 1re colonne). — Des tibiotarses controlatéraux sont cultivés, d'une part, sur un milieu contenant le surnageant « Creeper », d'autre part, sur un milieu contenant le surnageant « Normal ». Les deux groupes de 11 tibiotarses s'allongent approximativement de la même manière [121 % pour le surnageant « Normal, 113 % pour le surnageant « Creeper » ($0,1 < P < 0,2$)]. L'action freinatrice « Creeper » ne se retrouve plus, d'une manière statistiquement significative, dans le surnageant du jus d'embryon « Creeper » après ébullition.

De plus, les expériences ont révélé que les surnageants « Normal » et « Creeper » sont plus favorables à la croissance que les jus correspondants non traités.

*b. Précipité après ébullition.* — Le précipité après ébullition est lavé deux fois de suite dans trois fois son volume de solution de Tyrode, puis est remis en suspension dans la quantité de solution de Tyrode nécessaire pour reconstituer le volume initial du jus bouilli. Les précipités « Normal » et « Creeper » sont toujours moins favorables à la croissance des tibiotarses que les jus entiers et les surnageants des jus bouillis correspondants.

La croissance des explants cultivés en présence du précipité « Normal » (55 %) n'est pas statistiquement différente de celle des explants controlatéraux cultivés en présence du précipité « Creeper » (47 %) ($0,2 < P < 0,3$). Par conséquent, l'action freinatrice du jus d'embryon « Creeper » ne se retrouve pas non plus dans le précipité après ébullition.

2. Action des fractions obtenues par l'acétone a froid. — Le jus « Normal » ou « Creeper » est mélangé, au mortier, à dix fois son volume d'acétone à 0°C. Le précipité obtenu est broyé, recueilli par filtration, puis débarrassé de l'acétone par évaporation à 37°C pendant 4 jours. Ce précipité est ensuite pesé et pilé en une fine poudre brunâtre. Ce précipité acétoinsoluble est mélangé à du liquide de Tyrode de sorte que les substances qui le composent se trouvent approximativement à la même concentration que dans le jus initial.

Les tibiotarses effectuent une croissance plus importante sur les milieux contenant le précipité acétoinsoluble que sur les milieux contenant le jus d'embryon correspondant. D'autre part, les tibiotarses cultivés sur un milieu à base de précipité acétoinsoluble « Creeper » s'allongent moins que leurs témoins controlatéraux cultivés sur un milieu à base de précipité acétoinsoluble « Normal » (94 % contre 127 %, $P < 0,01$). Le facteur inhibiteur contenu dans le jus d'embryon « Creeper » est donc précipité par l'acétone à froid.

Conclusions. — Le jus d'embryon « Creeper » de 10 jours diffère du jus d'embryon « Normal » de 10 jours par la présence d'un facteur qui ralentit la croissance des tibiotarses normaux de 6 jours et demi cultivés *in vitro*. Ce facteur n'affecte que le taux de croissance des tibiotarses, mais n'a

aucune action sur leur morphogenèse. En effet, aucun des tibiotarses normaux cultivés sur un milieu « Creeper » ne présente la forme en haltère et l'ossification diaphysaire précoce caractéristiques des tibiotarses Creeper. Le facteur en question n'est donc pas celui qui provoque l'achondroplasie, mais pourrait être celui qui ralentit la croissance des os longs de l'embryon Creeper.

Les expériences de fractionnement montrent que ce facteur est, en grande partie, supprimé par l'ébullition et qu'il est précipité par l'acétone à froid. Ces premiers résultats semblent indiquer que ce facteur est lié à une protéine.

(*) Séance du 3 janvier 1962.
(1) Et. Wolff et M. Kieny, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1089.
(2) Et. Wolff et K. Haffen, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(3) M. Kieny, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 47, 1958, p. 85-169.

(*Laboratoire d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du Collège de France et du C. N. R. S.*)

BIOLOGIE. — *Variabilité de la répartition pigmentaire céphalique chez* Asellus aquaticus *L.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Henry** et **Guy Magniez**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours d'un travail d'écologie que nous venons de faire ([1]) sur *Asellus aquaticus* L. et *Asellus meridianus* Racovitza, deux stations ont retenu plus particulièrement notre attention :

— Cheuge (Mirebeau n° 8, coordonnées Lambert : $x = 831,4$ et $y = 270,4$), une mare qui occupe un ancien fossé d'enceinte d'une ferme fortifiée; la végétation aquatique y est extrêmement dense avec, notamment, une couverture continue de Lemnas;

— Chazilly (Pouilly-en-Auxois n$^{os}$ 7-8, coordonnées Lambert : $x = 770,6$ et $y = 245,2$), le réservoir qui alimente le canal de Bourgogne.

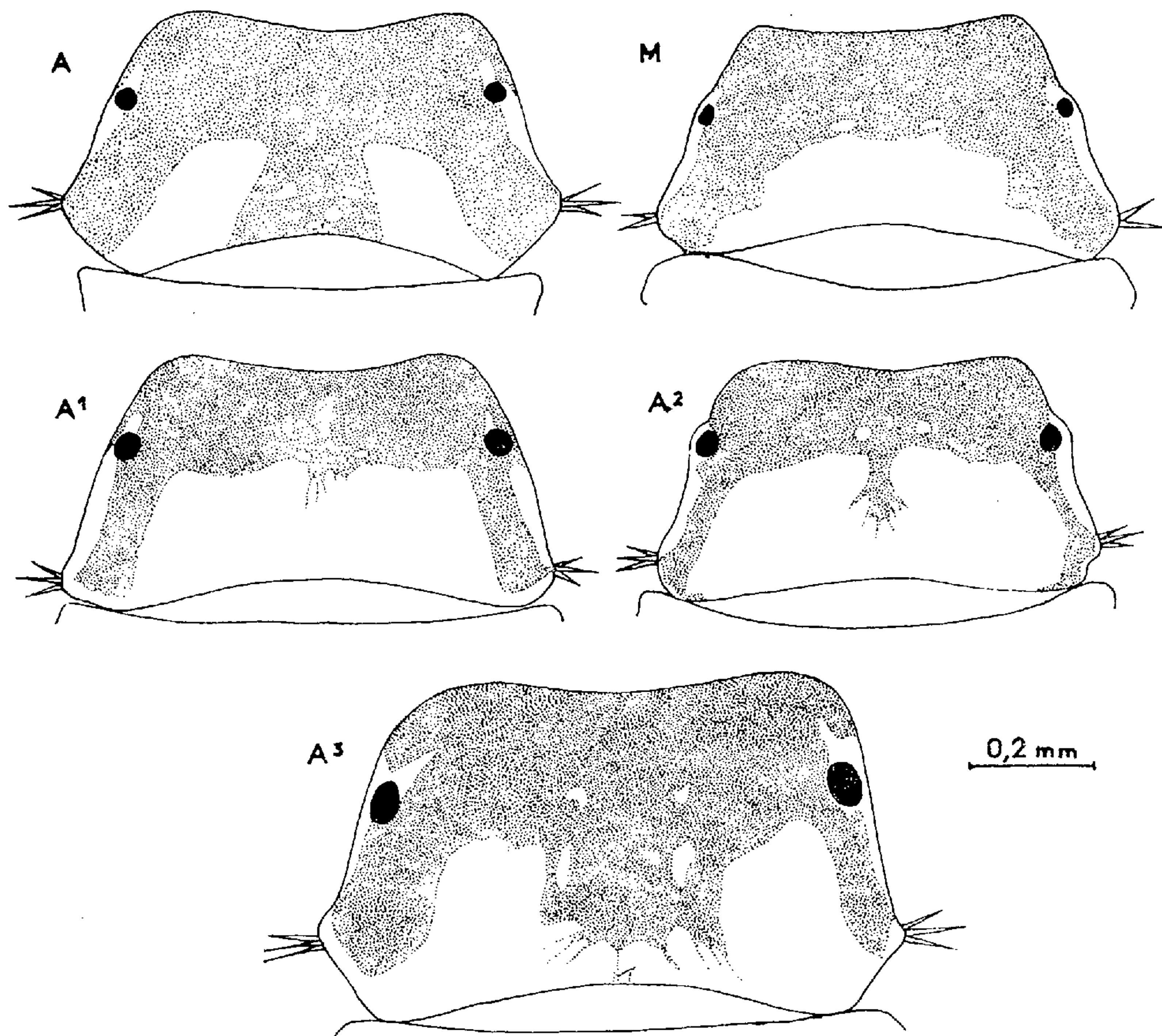
Au moment de la capture, nous avions pensé avoir trouvé les deux espèces d'Aselles dans ces deux stations. Cependant un examen des caractères morphologiques au laboratoire nous a permis d'établir d'une manière indubitable qu'il ne s'agissait que d'*Asellus aquaticus* tel qu'il a été défini, en 1919, par E. G. Racovitza ([2]) en faisant appel au nombre d'articles du fouet de l'antenne, aux structures du lobe interne de Mx I, du péréiopode I, des pléopodes I et II du mâle et du pléopode II de la femelle.

Notre première impression était due au fait que parmi les individus que nous avions pêchés, nous avions remarqué un certain nombre d'exemplaires chez lesquels la région dorsale de la tête au lieu de porter les deux plages blanches typiquement bien séparées d'*Asellus aquaticus* (*fig.* A) montre un aspect très voisin des figurations d'*Asellus meridianus* (*fig.* M) dû à ce que ces deux taches blanches sont devenues pratiquement jointives.

C'est D. J. Scourfield (1940) qui a attiré l'attention sur cette différence dans la répartition du pigment sur la face dorsale de la tête d'*Asellus aquaticus* et d'*Asellus meridianus* ([3]). Il a été suivi, d'une part, par L. B. Holthuis (1956) ([4]) dans sa faune isopodique de Hollande et, d'autre part, par H. B. N. Hynes, T. T. Macan et W. D. Williams (1960) ([5]) dans le petit opuscule de détermination des Crustacés Malocostacés d'eaux douces paru sous l'égide de la *Freshwater Biological Association.* Ces auteurs considèrent que c'est un caractère constant qui peut être utilisé comme un moyen facile de reconnaissance rapide de ces deux espèces sur le terrain. H. P. Moon (1953) ([6]) qui souligne la grande variabilité de la pigmentation générale chez l'Aselle, et par là, rejette toute détermination fondée uniquement sur la coloration, reconnaît pourtant que la disposition du pigment sur la face dorsale de la tête peut avoir une signification systématique. Nous avons nous-mêmes vérifié ces différences de coloration céphalique chez tous les individus récoltés ailleurs que dans les

stations de Cheuge et de Chazilly. C'est pourquoi cette particularité de la pigmentation dorsale de la tête des Aselles de ces deux dernières stations nous a incités à examiner de nombreux exemplaires.

L'observation qui a porté sur une centaine d'individus nous a permis de distinguer plusieurs stades intermédiaires entre la disposition typique du pigment chez *aquaticus* et celle qui est réalisée chez *meridianus*. C'est




Répartition pigmentaire céphalique typique A : chez *Asellus aquaticus*; M : chez *Asellus meridianus* Racovitza; A 1, A 2, A 3 : variabilité chez *Asellus aquaticus*.

à partir d'un certain stade seulement que les confusions sont possibles dans la distinction des deux espèces.

Certains exemplaires, chez lesquels on discerne encore à l'œil nu ou à la loupe de poche deux larges espaces blancs latéraux, montrent à la loupe binoculaire ces deux espaces réunis uniquement dans la partie postérieure de la tête (*fig.* A 3). Au stade suivant, ces deux taches blanches sont devenues pratiquement jointives et ne laissent subsister de la travée de pigment les séparant qu'une traînée médiane plus ou moins importante (*fig.* A 2). Enfin, nous avons observé des individus qui ne présentent

plus qu'un large espace dépourvu de pigment s'étendant presque entièrement en travers de la tête (*fig.* A 1). A l'examen de ces trois stades, on s'aperçoit que les deux derniers réalisent assez bien la disposition caractéristique de la pigmentation céphalique d'*Asellus meridianus*; il est évident que les exemplaires présentant ces figurations risquent fort d'être considérés comme des *Asellus meridianus*.

Il faut donc bien se garder de se contenter d'un caractère aussi inconstant que celui-ci pour distinguer les deux espèces d'Aselles. D'autant plus que, dans les stations de Cheuge et de Chazilly, les proportions d'individus ayant la particularité de ne pas présenter une ornementation dorsale de la tête conforme à celle d'*Asellus aquaticus*, ne sont pas négligeables. Si à Cheuge, cette proportion est assez faible, 20 % d'individus dont la disposition du pigment correspond aux types A 2 et A 3, à Chazilly par contre, elle est beaucoup plus importante : 45 % d'individus du type A 3, 25 % du type A 2 et 15 % du type A 1, c'est-à-dire réalisant le plus parfaitement le dessin dorsal de la tête de *meridianus*.

Non seulement, l'utilisation de cette simple méthode de reconnaissance peut entraîner une détermination erronée d'*Asellus aquaticus*, mais encore, au cours d'un travail d'écologie, elle peut conduire à attribuer à *Asellus meridianus* des biotopes qui sont ceux de l'autre espèce. Or, nous savons que ces deux espèces, bien qu'elles cohabitent parfois, se rencontrent le plus fréquemment en des biotopes assez différents. D'autre part, *Asellus meridianus* est une espèce beaucoup plus rare qu'*Asellus aquaticus*; en Bourgogne, où cette dernière espèce est très fréquente dans les eaux douces, on ne connaît encore que les cinq stations d'*Asellus meridianus* que nous avons récemment découvertes (7). Nous ne saurions donc trop insister pour qu'une détermination complète soit faite, même quand il s'agit d'un travail d'écologie. Cette particularité de pigmentation des Aselles de Cheuge et de Chazilly vient d'ailleurs confirmer une fois de plus que les caractères spécifiques fondés sur des différences de coloration ou de pigmentation ne présentent pas suffisamment de stabilité pour séparer deux espèces voisines.

(*) Séance du 18 décembre 1961.
(1) *Hydrobiologia*, in litt.
(2) *Arch. Zool. Exp. et gén.*, 58, 1919, p. 31-53.
(3) *Essex Nat.*, 26, 1940, p. 268-270.
(4) *A. W. Sijthoff's uitgeversmaatschappij*, N. V. Leiden, 1956.
(5) *Freshwater Biol. Assoc. Scient.*, publ. n° 19, 1960.
(6) *Proc. Zool. Soc. Lond.*, 123, 1953, p. 411-417.
(7) *Bull. Sc. Bourg.*, in litt.

(*Laboratoire de Biologie animale et générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

BIOLOGIE. — *Effets réciproques d'extraits de système nerveux de* Ligia oceanica *L.*, Leander serratus *Pen. et* Carcinides mœnas *L. sur leurs divers types de chromatophores*. Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Gabriel Johnson**, transmise par M. Albert Vandel.

Seuls les extraits de chaîne nerveuse ventrale de *Ligia* contractent les érythrophores de *Leander*. Les extraits de têtes étalent ces chromatophores. Ces deux extraits étalent les mélanophores de *Carcinides*. Les extraits de pédoncules oculaires de *Leander* et *Carcinides* étalent les mélanophores et les xanthophores de *Ligia*.

Nous avons exposé dans une Note précédente [1] le résultat d'expériences d'injection d'extraits de diverses parties du système nerveux de *Ligia oceanica* sur les mélanophores et les xanthophores de cette espèce : l'ensemble du système nerveux sécrète une mélanophorocontractine; seule la chaîne ventrale sécrète une xanthophorocontractine. Suneson [2] a étudié l'action d'extraits de têtes d'*Idotea* et de pédoncules oculaires de *Leander adspersus* et de *Carcinus mœnas* sur les mélanophores d'*Idotea* et de *Carcinus* et sur les différents types de chromatophores de *Leander* : les extraits concentrés de pédoncules oculaires de ces Décapodes n'ont aucun effet sur les mélanophores étalés d'*Idotea;* ils dilatent au contraire les mélanophores contractés; par ailleurs les extraits concentrés d'*Idotea* étalent les érythrophores de *Leander* adaptés au fond blanc et concentrent le pigment rouge des chromatophores jaunes et rouges chez les crevettes privées de pédoncule; ces mêmes extraits étalent les mélanophores de *Carcinus* privés de pédoncules et n'ont pas d'effet sur les crabes adaptés au fond noir. Mc Whinnie et Sweeney [3] ont montré que l'injection d'extraits de glande du sinus, de pédoncules optiques et de cerveau de l'Oniscoïde *Trachelipus rathkei* dispersent le pigment rouge de *Cambarus*, tandis que les extraits de connectif périœsophagien et de la chaîne nerveuse thoracique concentrent ce même pigment.

La présente Note étudie les effets de l'injection d'extraits de têtes et de chaîne nerveuse ventrale de *Ligia* sur *Leander* et *Carcinides* privés ou non de pédoncules oculaires et l'action réciproque, sur *Ligia*, des extraits de pédoncules oculaires de ces deux Décapodes.

1. *Injection d'extraits de* Ligia oceanica *à* Leander serratus. — A. L'extrait de tête de *Ligia*, à la concentration de 2 ou de 6 têtes/ml d'eau de mer, injecté à des *Leander* privés de pédoncules oculaires provoque une expansion complète des érythrophores et du pigment rouge des chromatophores jaunes et rouges du telson et des uropodes. L'individu fait retour très lentement à l'état initial.

B. L'extrait de têtes de *Ligia*, à la concentration de 6 têtes/ml, injecté à des *Leander* adaptés au fond clair, entraîne une dilatation assez rapide (15 mn), mais incomplète (indice 3) des chromatophores brun rouge

des bandes et des érythrophores du fond. L'expansion est maximale (indice 5) sur le telson et les uropodes. Il y a amorce de retour à l'état initial 2 h après.

C. L'injection d'extraits de chaîne nerveuse ventrale à la concentration de 2 chaînes/ml à des *Leander* privés de pédoncules provoque une contraction rapide (3 mn) et plus ou moins complète des érythrophores du fond et des chromatophores brun rouge des bandes, faisant apparaître le pigment bleu dans les chromorhizes de ces derniers. Parfois certaines bandes ne se contractent pas (2ᵉ et 4ᵉ du pléon). Le retour à l'état initial est presque total au bout de 1 h.

D. L'injection du même extrait à des *Leander* clairs entraîne une légère expansion des chromatophores brun rouge des bandes 20 mn après l'opération.

2. *Injection d'extraits de pédoncules oculaires de* Leander *à* Ligia. — L'injection d'un extrait de 4 pédoncules/ml de solution saline à des *Ligia* adaptées au fond noir ne provoque aucune action sur les mélanophores mais étale les xanthophores. L'effet débute 10 mn après l'opération, est complet au bout de 1 h et disparaît environ 3 h après.

L'injection du même extrait à des *Ligia* adaptées au fond blanc provoque une dilatation durable des mélanophores, complète au bout de 1 h. Les xanthophores présentent une expansion moyenne (indice 3,5), plus lente que celle des mélanophores. Le retour à l'état initial s'effectue lentement.

3. *Injection d'extraits de* Ligia *à* Carcinides. — L'injection d'extraits concentrés de têtes de *Ligia* (20 têtes/ml d'eau de mer) à des *Carcinides* privés de pédoncules (donc clairs), provoque un assombrissement assez rapide de l'animal (20 à 25 mn), avec retour à l'état initial environ 1 h après. Il en est de même de l'extrait de chaîne nerveuse ($C = 2$ chaînes/ml). L'action, dans ce cas, semble plus rapide (12 à 15 mn).

L'injection de ces mêmes extraits à des *Carcinides* adaptés au fond noir ne paraît pas modifier leur coloration.

4. *Injection d'extraits de* Carcinides *à* Ligia. — L'injection d'extraits de pédoncules oculaires de *Carcinides* (4 pédoncules/ml) à des *Ligia* adaptées au fond blanc et à xanthophores étalés provoque une expansion assez lente et durable (3 h) des mélanophores et ne modifie pas l'état des xanthophores. L'injection de ces mêmes extraits à des *Ligia* adaptées au fond noir et à xanthophores contractés ne modifie pas l'état des mélanophores mais provoque une expansion rapide (10 à 15 mn) et complète des xanthophores.

On peut noter que l'ensemble de ces résultats concordent avec ceux de Suneson, à l'exception de ceux concernant l'effet des extraits de têtes sur les *Leander* privés de pédoncules. A une concentration d'ailleurs plus faible nous avons observé une dilatation et non une contraction des érythrophores. Celle-ci est obtenue à partir d'extraits de chaîne nerveuse,

à faible concentration. L'effet de ces extraits n'a pas été étudié par Suneson. Nos résultats s'accordent avec ceux de Whinnie et Sweeney et soulignent l'existence chez les Isopodes d'une différence entre la neurosécrétion cervicale et celle de la chaîne nerveuse ventrale, déjà constatée précédemment à propos de l'action sur les xanthophores chez *Ligia* (1).

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1224.

(2) *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund. Handl.* (N. F.), 58, 1947, p. 1-34.

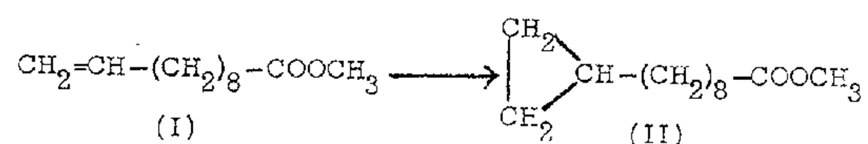
(3) *Biol. Bull.*, 108, 1955, p. 160-174.

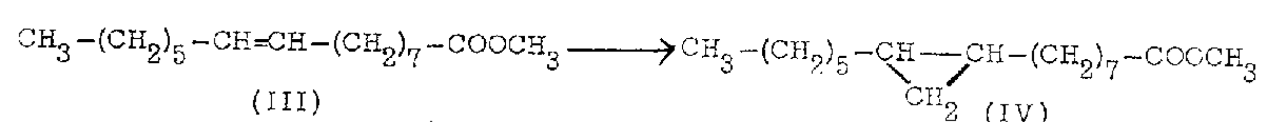
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de l'acide* cis-*méthylène*-9.10 *hexadécanoïque comme constituant de certains lipides bactériens.* Note (*) de MM. **Raoul Toubiana** et **Jean Asselineau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides en $C_{17}$ isolés de *E. coli* et de *P. pestis* sont identiques d'après la comparaison de leur amide. Le cis-DL-méthylène-9.10 hexadécanoate de méthyle (IV) que nous avons synthétisé, est le racémique de l'ester méthylique de ces acides. Nous décrivons, en outre, la synthèse du cyclopropanyl-9 nonanoate de méthyle (II).

En 1960, avec Mlle S. Dauchy ([1]), nous avons isolé à partir des lipides de *Escherichia coli* un acide en $C_{17}$ contenant un *cycle propanique.* Ce résultat a été récemment confirmé au cours de deux études indépendantes ([2]), ([3]). D'autre part, nous avons montré ([4]) que les graisses de *Pasteurella pestis* contiennent un acide en $C_{17}$ à cycle propanique probablement identique à celui que nous avions isolé antérieurement de *E. coli*, accompagné d'acide en $C_{19}$ du type lactobacillique. Depuis, des acides à cycle propanique en $C_{17}$ et $C_{19}$ (accompagnés de faibles quantités d'acides en $C_{13}$ et $C_{15}$) ont été caractérisés dans les lipides de *Clostridium butyricum* ([5]).

Une publication récente ([6]) décrit l'isolement d'un acide en $C_{17}$ à cycle propanique à partir de fractions lipidiques de *E. coli*, et établit sa structure comme acide cis-méthylène-9.10 hexadécanoïque. C'est pourquoi nous publions maintenant les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.




*Identité de l'acide* $C_{17}$ *de* E. coli *et de l'acide* $C_{17}$ *de* P. pestis. — Cette identité ressort de la comparaison des *amides* préparés à partir de chacun de ces deux acides, selon la technique décrite à propos de l'acide lactobacillique ([7]).

Amide de l'acide de *E. coli* : F 70-72° ($C_{17}H_{33}ON$, calculé %, N 5,24; trouvé %, N 5,52).

Amide de l'acide de *P. pestis* : F 71,5-73° (trouvé %, N 5,45).

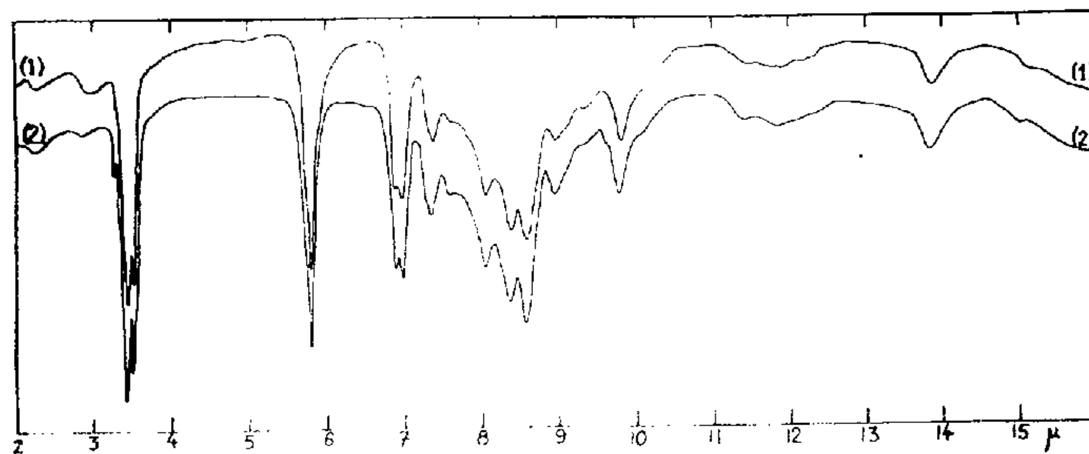
Le mélange de ces deux amides ne présente aucun abaissement du point de fusion (F 70-73°).

*Synthèse du cyclopropanyl-9 nonanoate de méthyle* (II) *et du* cis-*DL-méthylène*-9.10 *hexadécanoate de méthyle* (IV). — Des acides contenant un cycle propa-

nique peuvent être facilement préparés par action d'iodure de méthylène en présence d'un couple zinc-cuivre sur un composé oléfinique, selon ([8]); nous avons utilisé un temps de réaction de 8 h. Le couple zinc-cuivre a été préparé selon une méthode simplifiée, par voie humide ([9]).

La purification du produit de la réaction a été réalisée en transformant le composé insaturé qui n'a pas réagi en dérivé dihydroxylé, par dihydroxylation permanganique selon ([10]), et en soumettant le mélange à une chromatographie sur alumine.

Appliquant tout d'abord ce procédé à l'undécylénate de méthyle (I), nous avons obtenu le cyclopropanyl-9 nonanoate de méthyle (II), liquide incolore, $É_{0,5}$ 100-105°, $n_D^{19,5}$ 1,4480 ($C_{13}H_{24}O_2$, calculé %, C 73,53; H 11,39; trouvé %, C 73,72; H 11,28). Le spectre infrarouge montre la disparition totale des bandes à 6,1 et 11 μ du groupe vinyle de l'undécylénate, et l'apparition d'une forte bande à 9,8 μ attribuable au cycle propanique ([7]).




Spectres d'absorption infrarouge de l'ester méthylique isolé de *E. coli* (courbe 1), et du cis-DL-méthylène-9.10 hexadécanoate de méthyle (courbe 2).

La même réaction, appliquée au palmitoléate de méthyle (III), nous a fourni le cis-DL-méthylène-9.10 hexadécanoate de méthyle (IV), liquide incolore, $n_D^{22}$ 1,4518, $d_4^{22}$ 0,894 [$R_M$ calculé pour $C_{18}H_{34}O_2$ (P. M. 282,45) 84,77; trouvé, 85,19]. Analyse : calculé %, 76,54; H 12,13; trouvé %, C 76,66; H 12,12). Le spectre infrarouge (*fig.*) montre la bande caractéristique du cycle propanique à 9,8 μ. Cet ester a été saponifié, et l'acide obtenu a été transformé en *amide* selon ([7]) : cristaux incolores, F 79-81° ($C_{17}H_{33}ON$, calculé %, N 5,24; trouvé %, N 5,42). Le même acide a été préparé par Kaneshiro et Marr ([6]) qui, en dehors du spectre infrarouge de l'acide libre, ne donnent aucune caractéristique de leur produit.

*Structure de l'acide naturel* $C_{17}$ *à cycle propanique.* — L'ester méthylique de l'acide $C_{17}$ de *E. coli* (et celui de l'acide $C_{17}$ de *P. pestis*) et le cis-méthylène-9.10 hexadécanoate de méthyle (IV) présentent le même temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse (à 220°, sur colonne imprégnée de silicone).

Les spectres d'absorption infrarouge de ces deux esters (*fig.*) sont identiques. En raison du manque de données concernant l'influence de la position du cycle propanique dans la chaîne aliphatique sur le spectre

infrarouge, cette identité n'est pas nécessairement significative. Notons toutefois que le spectre infrarouge du cyclopropanyl-9 nonanoate de méthyle (II) présente de nettes différences (en particulier à 12,2 μ) par rapport à celui du cis-méthylène-9.10 hexadécanoate. Il a été montré que des différences existent entre les spectres d'acides contenant un cycle propanique selon le mode de liaison cis ou trans du cycle ([11]). Le procédé de synthèse utilisé fournissant spécifiquement le composé cis, l'ester naturel doit posséder cette configuration.

Les spectres de masse des deux esters sont identiques : ils présentent en particulier des pics à *m/e* 208 et 125, pouvant être respectivement attribués au fragment (contenant le groupe $-COOCH_3$) résultant de la coupure de la liaison 10-11, et au fragment terminal de la molécule libéré par coupure de la liaison 8-9, c'est-à-dire de chaque côté du cycle propanique.

La concordance de comportement entre l'ester de *E. coli* et le cis-méthylène-9.10 hexadécanoate de méthyle (IV) permet d'attribuer la structure (IV) (avec liaison cis du cycle) à l'ester naturel. Ces résultats sont en accord avec ceux, obtenus par dégradation oxydative, de Kaneshiro et Marr ([6]). La différence de point de fusion observée entre l'amide de l'acide naturel (F 70-72°) et l'amide de l'acide synthétique (F 79-81°) montre que l'acide naturel est un des antipodes de l'acide cis-méthylène-9.10 hexadécanoïque, malgré l'absence apparente de pouvoir rotatoire.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

([1]) S. Dauchy et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2635.
([2]) K. J. I. Chalk et E. Kodicek, *Biochim. Biophys. Acta*, 50, 1961, p. 579.
([3]) J. H. Law, *Bacteriol. Proc.*, 1961, M 111.
([4]) J. Asselineau, *Ann. Inst. Pasteur*, 100, 1961, p. 109.
([5]) H. Goldfine et K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2596.
([6]) T. Kaneshiro et A. G. Marr, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2615.
([7]) K. Hofmann, R. A. Lucas et S. M. Sax, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 473.
([8]) H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4256.
([9]) R. S. Shank et H. Shechter, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1825.
([10]) A. Lapworth et E. N. Mottram, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1628.
([11]) K. Hofmann, O. Jucker, W. R. Miller, A. C. Young et F. Tausig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1799.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Toulouse et Institut de Chimie des Substances naturelles à Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la présure sur la caséine κ. Application de la méthode titrimétrique à pH constant* [1]. Note (*) de MM. **Jean Garnier**, **Germain Mocquot** et Mme **Ghislaine Brignon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Au cours de l'action de la présure cristallisée sur la caséine κ, il apparait pour deux molécules de caséine κ un groupe ionisable de pK moyen compris entre 4 et 5. L'hypothèse de la coupure par la présure d'une liason ester est envisagée.

Nous avons montré précédemment que l'action de la présure sur la caséine entière du lait de vache se traduisait, dans une phase primaire, par la libération, à pH 6,95 de $1,5.10^{-6}$ mole $H^+$ par gramme de caséine [2]. Nous avons étudié ici, avec le même dispositif expérimental, l'action de la présure cristallisée sur la caséine κ, préparée selon McKenzie et Wake [3].

On sait que l'action de la présure sur des solutions de caséine κ à pH neutre entraîne la formation d'un précipité fibrillaire [3] et nous avons observé que cette action s'accompagnait d'une libération relativement importante de produits azotés solubles dans l'acide trichloracétique à 2 et 12 % (représentant respectivement 25 et 10-12 % de l'azote total de la caséine κ).

Nous avons étudié la protéolyse en milieu NaCl 0,1 M à pH 6,95 à différentes températures, en maintenant le pH constant à ± 0,002 unité pH par addition de soude N/50 ou N/100 (*fig.* 1). Dans ces conditions nous avons titré $1,8 \pm 0,35.10^{-5}$ mole de $H^+$ par gramme de caséine κ en fin de réaction, ceci calculé en prenant comme coefficient d'extinction pour la caséine κ, $E_{1\,cm}^{1\,mg/ml} = 1,05$ à 278 mμ en tampon phosphate pH 7. [En fait, une faible protéolyse, appréciable seulement avec de fortes doses de présure (*fig.* 1, courbe 2) se produit encore après le point que nous considérons comme marquant la fin de la réaction.] Nous avons constaté que, dans la zone de pH comprise entre 5,4 et 7,4 le nombre de groupes titrés ne varie pas, compte tenu de la précision de nos mesures (tableau I).

Tableau I.

*Variations du nombre de protons libérés avec le pH.*

| pH. | $10^{-5}$ H+/g. | pH. | $10^{-5}$ H+/g. |
|---|---|---|---|
| 7,4 | 1,87 | 5,9 | 1,93 |
| 6,9 | 1,85 (*) | 5,4 | 1,90 |
| 6,4 | 2,0 | 3,2 | 0 |

(*) Moyenne de 11 déterminations, écart type sur la moyenne : $s' = 0,13.10^{-5}$ H+/g.

Parallèlement, nous avons vérifié que la quantité totale de produits azotés solubles dans l'acide trichloracétique à 12 % ne variait pas non plus, observation qui confirme celle de Nitschmann et Bohren [4] pour la caséine

entière. Le pK moyen des groupes titrés est donc inférieur à 5 sinon on observerait une variation, plus grande que l'erreur expérimentale, du nombre de groupes titrés en fonction du pH. D'autre part, la caséine κ est insoluble entre pH 5,4 et 3,3; aussi n'avons-nous pas mesuré les protons libérés dans cette zone de pH. Cependant, à pH 3,2, nous avons obtenu, avec difficulté, une solution de caséine κ à laquelle nous avons ajouté de la présure : aucune libération de protons n'a été observée, bien que la caséine κ ait été effectivement transformée en paracaséine κ. Ce dernier point a été vérifié, d'abord en observant que la paracaséine κ est soluble à pH 3,2 et (contrairement à la caséine κ) conserve sa solubilité jusqu'à pH 4,4 environ; ensuite en neutralisant (par addition de soude N/10) jusqu'à pH 7 et en observant alors la formation immédiate du précipité

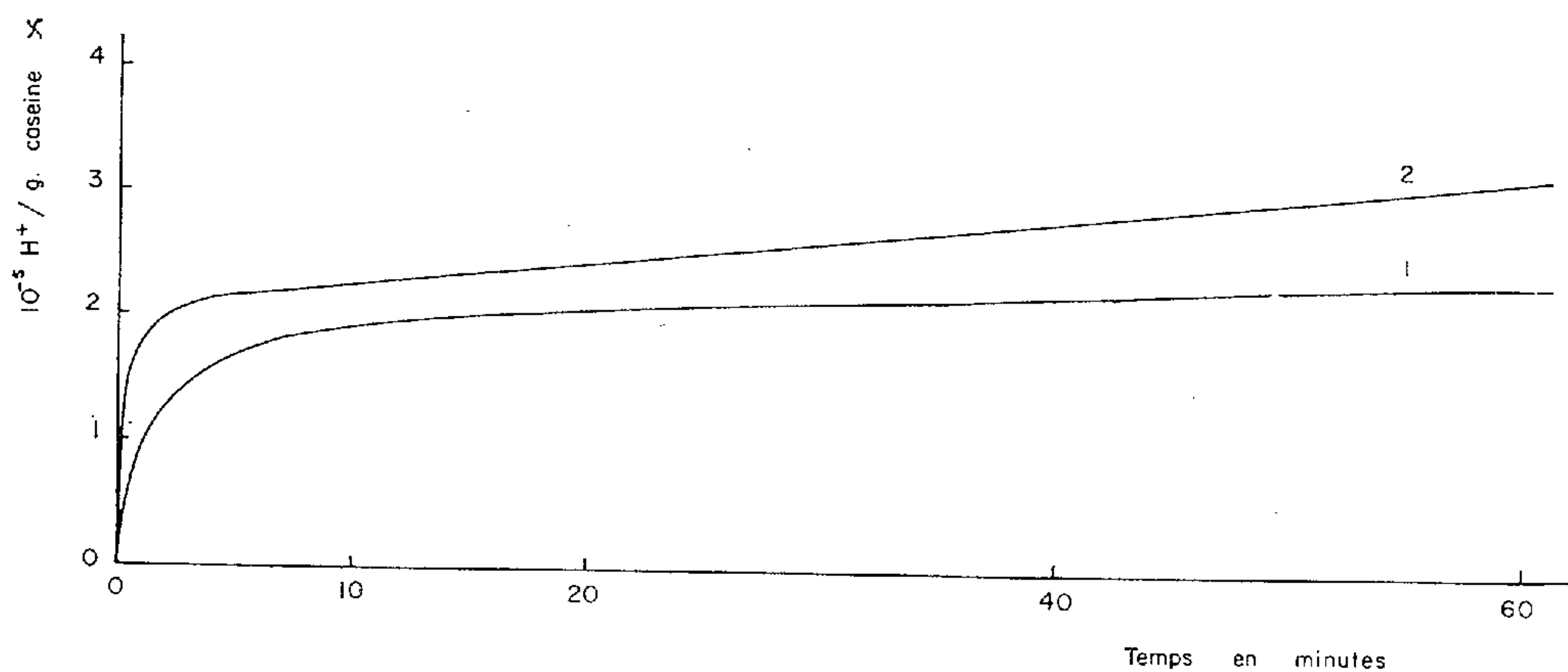



Fig. 1. — Nombre de groupes titrés en fonction du temps au cours de l'action de la présure cristallisée sur la caséine κ à pH 6,95 et à 25°C.
Courbe 1 : $s$ = 3,7 mg de caséine κ/ml; $e$ = 0,086 U. P./ml (1,8 γ de présure/ml).
Courbe 2 : $s$ = 5,2 mg de caséine κ/ml; $e$ = 5,2 U. P./ml (110 γ de présure/ml).

fibrillaire, caractéristique de la paracaséine κ. L'absence de libération de protons à pH 3,2 indique une valeur de pK supérieure ou égale à 4, compte tenu de la précision de nos mesures.

Nous pouvons déduire en groupant tous ces résultats que la valeur du pK moyen des groupes titrés est comprise entre 4 et 5. Une telle valeur ne correspond pas à la dissociation d'un groupe α aminé pour lequel on ne connaît pas de pK inférieur à 6 ([5]), mais plutôt à la dissociation d'un groupe carboxyle dont le pK est au voisinage de 4 lorsque ce groupe est en position terminale ou sur une chaîne latérale d'une chaîne polypeptidique. On est ainsi conduit à penser que la présure coupe une liaison de type ester dans laquelle le groupe carboxylique est le groupement ionisable. Nous avons trouvé pour la rupture de cette liaison une énergie d'activation du complexe intermédiaire $\Delta H^{\star} = 6\,500 \pm 700$ c/mole, valeur voisine de celle trouvée pour l'hydrolyse d'une liaison ester par les estérases. D'après Jollès, Alais et Jollès ([6]) le caséinoglycopeptide, séparé de la caséine κ par la présure, a les mêmes acides C terminaux que la caséine κ; il est

donc situé dans la partie C terminale de la caséine $\varkappa$. De plus, ces auteurs n'ont pas trouvé d'acide aminé N terminal; la liaison coupée par la présure peut donc être constituée par le groupement carboxylique C terminal de la paracaséine $\varkappa$ et une fonction non ionisée telle qu'une fonction alcool du caséinoglycopeptide (sucre, sérine ou thréonine). Une étude plus complète de la spécificité de la présure et de la structure du caséinoglycopeptide doit permettre de préciser la nature de cette liaison.

Les mesures faites à pH 6,95, très supérieur au pK moyen des groupes titrés, représentent le nombre total de groupes ionisables apparaissant au cours de l'action de la présure. Ce nombre reste faible bien que largement supérieur à celui observé pour la caséine entière. Nous trouvons $1 \pm 0,2$ liaison rompue pour 55 000 g de caséine $\varkappa$, soit approximativement une liaison rompue pour deux monomères, en admettant pour le monomère un poids moléculaire de $26\,000 \pm 3\,000$ selon McKenzie et Wake (7). A pH neutre, d'après Waugh et al (8) (9) la caséine $\varkappa$ est fortement polymérisée ($S = 13,6$, soit 16 à 37 monomères). Cependant, comme l'activité de la présure est à peu près la même, d'après Alais et coll. (10), dans des solutions de caséinate de sodium et dans le lait, on peut penser que le degré de polymérisation n'est pas un facteur limitant de la protéolyse, soit que la présure réagisse avec la forme monomère ou dimère en équilibre avec la forme polymère, soit que la polymérisation ne modifie pas le nombre de liaisons accessibles.

D'autre part, nous avons observé que l'addition de caséine $\alpha_s$ à la caséine $\varkappa$ a pour conséquence, non seulement de retarder et même d'empêcher la précipitation fibrillaire de la caséine $\varkappa$ par la présure, mais aussi de réduire le nombre de groupes titrables sans modifier pour autant la libération des produits azotés solubles dans l'acide trichloracétique à 2 et 12 %. Aussi nous avons vérifié qu'une addition de 5 % de caséine $\alpha_s$, limite supérieure du contenu possible de la caséine $\varkappa$ en $\alpha_s$, n'entraîne pas une réduction du nombre de groupes titrés compte tenu de la précision de nos mesures.

(*) Séance du 3 janvier 1962.
(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Ministère de l'Agriculture des États-Unis (FG-Fr-103-61).

(2) J. Garnier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1515.
(3) H. A. Mc Kenzie et R. G. Wake, *Biochim. Biophys. Acta*, 47, 1961, p. 240.
(4) H. Nitschmann et H. U. Bohren, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1955, p. 1953.
(5) I. M. Klotz, *A Symposium on the mechanism of enzyme action*, John Hopkins Press, 1954.
(6) P. Jolles, C. Alais et J. Jolles, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 309.
(7) H. A. Mc Kenzie et R. G. Wake, *Aust. J. Biol. Sc.*, 12, 1959, p. 712.
(8) D. F. Waugh et J. von Hippel, *Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4576.
(9) D. F. Waugh, *Farad. Soc. Disc.*, 25, 1958, p. 186.
(10) C. Alais, G. Mocquot, H. Nitschmann et P. Zahler, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1955.

*(Station Centrale de Microbiologie et Recherches laitières, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)*

PHYSIQUE MÉDICALE. — *Perfectionnement en poly-cinedensigraphie photo-électrique*. Note (*) de M. **Maurice Marchal** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

La cinédensigraphie consiste à placer une cellule photoélectrique dans le champ d'un rayonnement X après la traversée des poumons ou du cœur du sujet et à enregistrer les pulsations. Avec la polydensigraphie (1) dix points différents du cœur ou des poumons sont enregistrés *simultanément* avec l'électro, le ballisto, le piezo ou le phonocardiogramme, ce qui constitue une analyse de phase plus précise que la méthode successive à une seule cellule (2). La difficulté est le centrage des dix cellules.

Nous utilisons le rayonnement divergent du tube à rayons X pour agrandir l'image cardiaque, puis, nous la dessinons sur un « rhodoïd » transparent qui est placé sur la platine transparente supportant les dix cellules

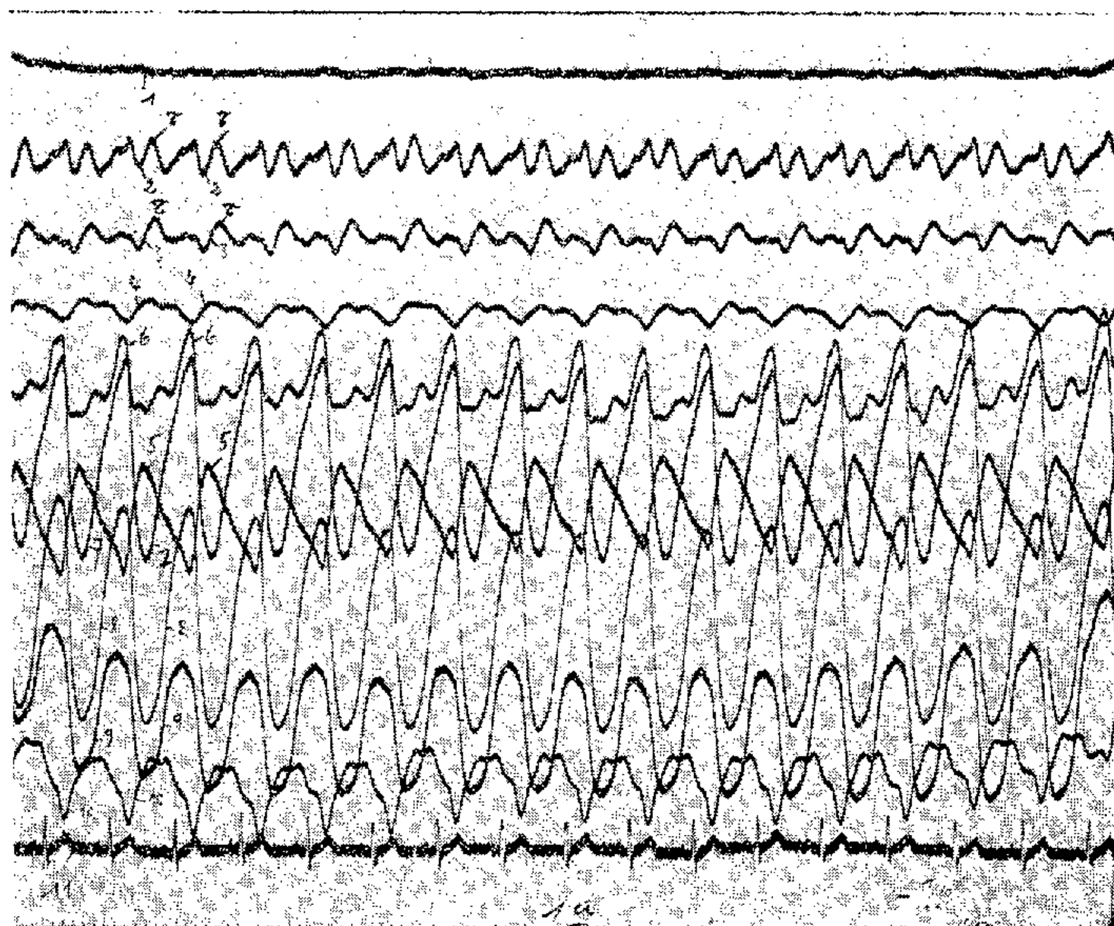


Fig. 1.

photoélectriques. Celles-ci sont donc centrées en lumière visible *sans utiliser de rayons X*. Après centrage, les dix cellules formant bloc, sont placées entre le thorax du sujet et l'écran radioscopique. Le centrage X est instantané et l'enregistrement est effectué. Sur la figure 1 nous avons un cœur normal; de bas en haut, nous voyons les différentes parties du ventricule gauche, de la pointe jusqu'au point G. Au milieu, se trouve l'expansion de l'artère pulmonaire. Au-dessus, différentes parties de l'oreillette droite.

Même légende pour la figure 2 mais au milieu se trouve l'aorte. Au-dessous du point G commence la contraction ventriculaire qui progressivement devient plus tardive pour les parties inférieures du ventricule gauche. La figure 3 montre un cœur en oblique gauche.

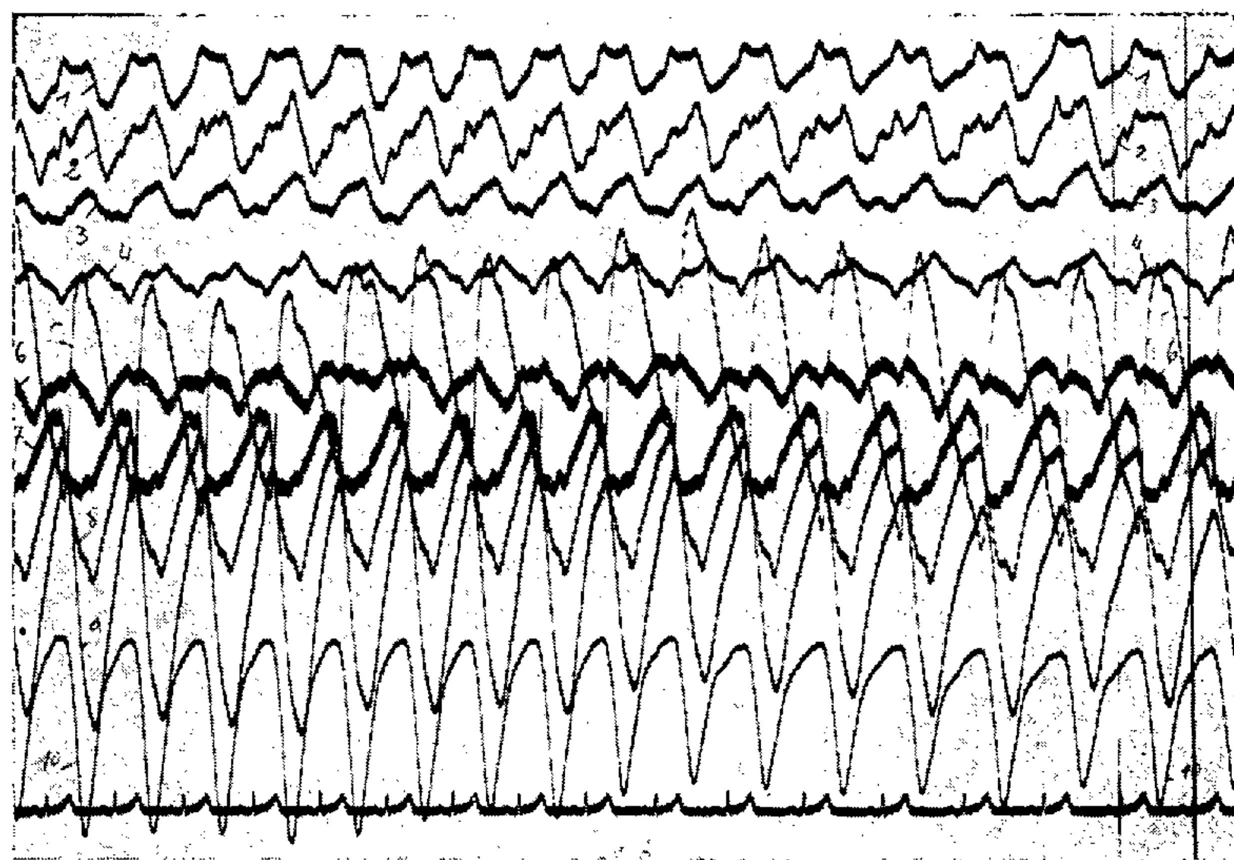


Fig. 2.

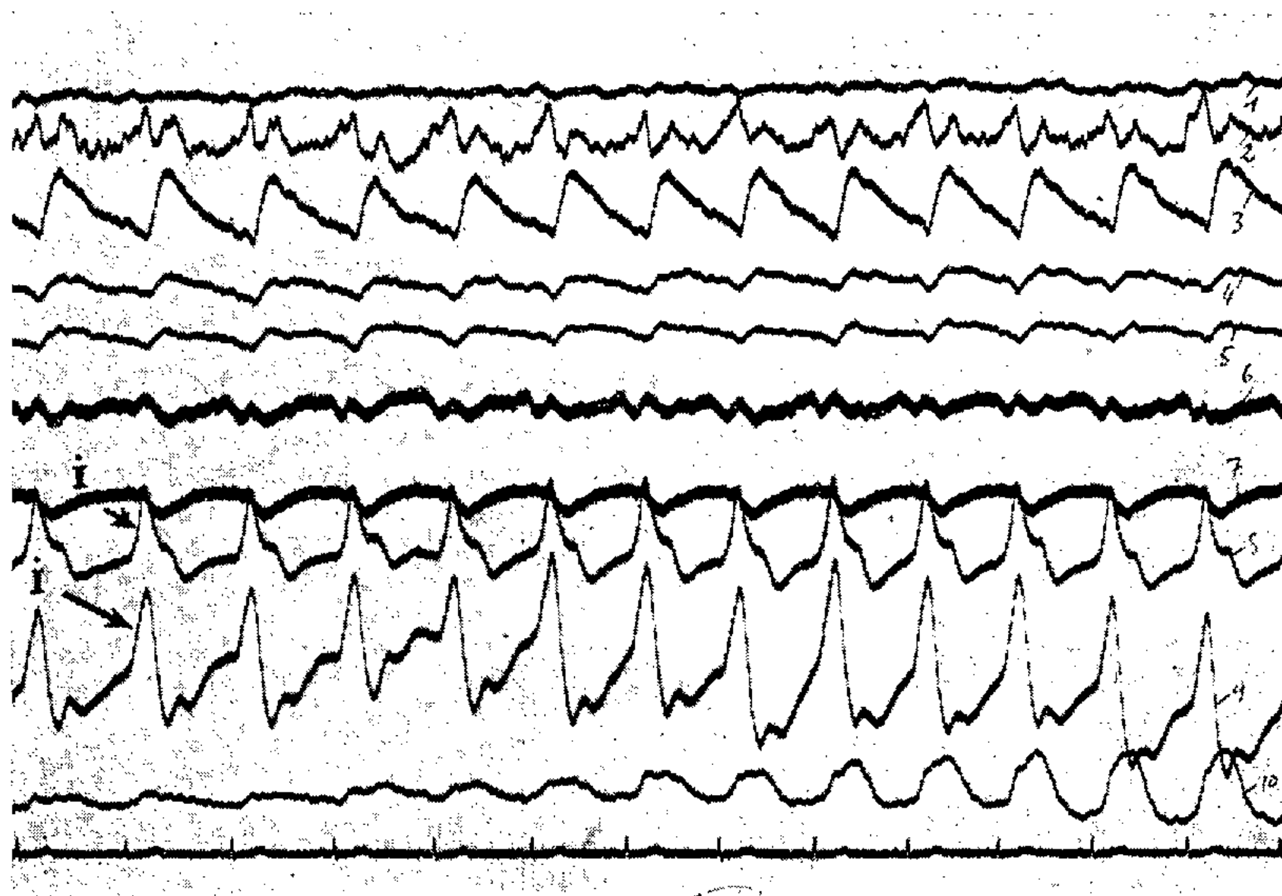


Fig. 3.

De bas en haut les trois premiers tracés ventriculaires ont le caractère typique de la nécrose myocardique [3] avec expansion isométrique paradoxale. Il s'agit d'un ancien infarctus.

La figure 4 montre en A le poumon droit normal d'un sujet cancéreux avec grandes pulsations.

Les dix tracés du poumon gauche : B, porteur du cancer primitif, n'ont pas de pulsations artériolaires (4). Cette *analyse simultanée* de dix zones supprime les erreurs dues au changement du rythme.

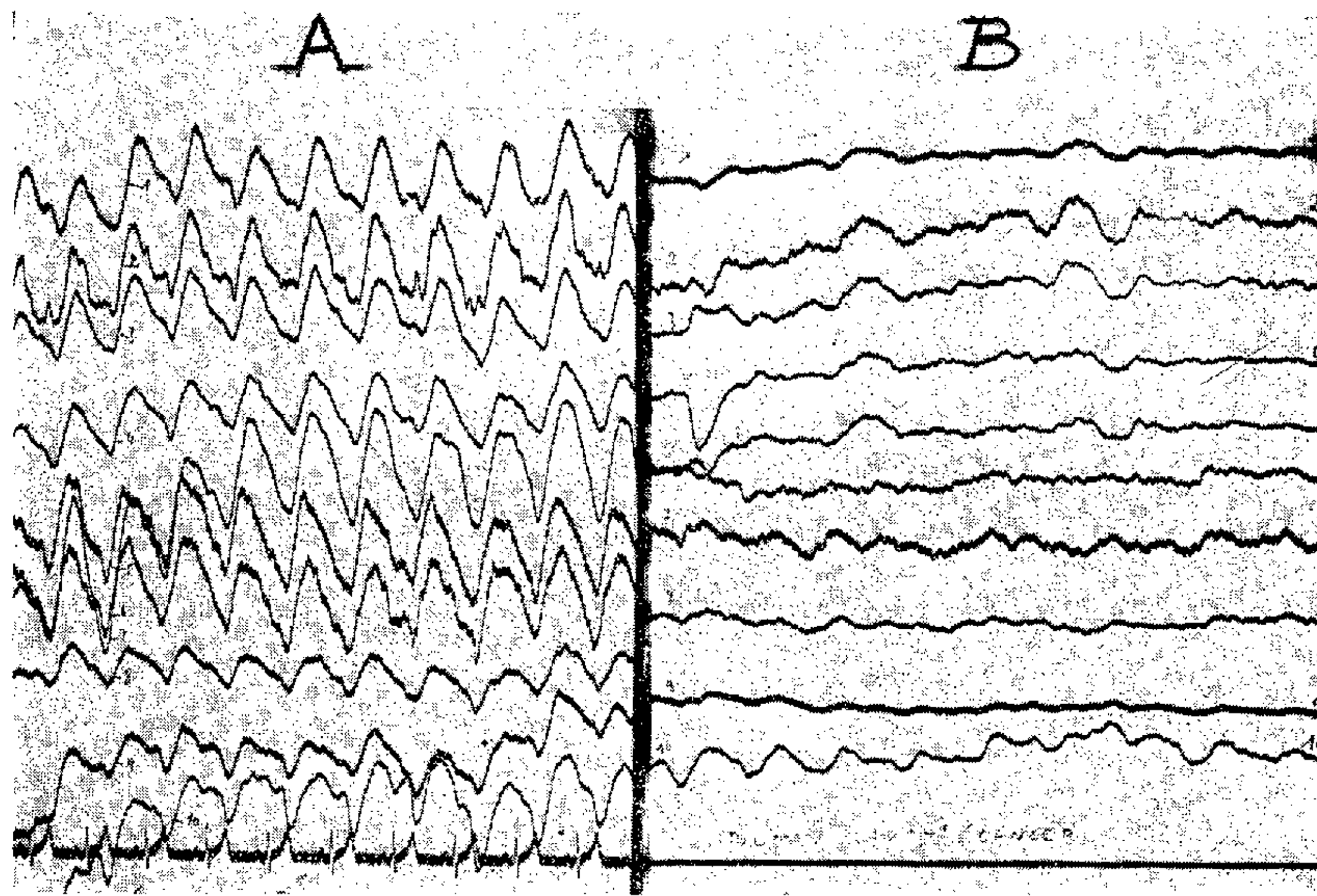



Fig. 4.

Pour observer ces pulsations au ralenti nous les enregistrons magnétiquement et les observons simultanément sur un écran à 12 spots oscillographiques disposés selon la courbure ventriculaire.

Un dispositif à mémoire peut être ajouté; ainsi l'analyse de phase au ralenti se fait facilement, ce qui est important dans l'infarctus et la recherche de l'hypertension pulmonaire.

(*) Séance du 18 décembre 1961.
(1) M. Marchal, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1728.
(2) M. Marchal, *Journées franco-soviétiques de Moscou*, septembre 1961.
(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3139.
(4) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 458.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

### Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1961.
(*Suite et fin.*)

*Mineralogija viverjenikh kompleksiv zakhidnoï volinii* (La minéralogie des complexes éruptifs de la Volinie occidentale), par E. K. Lazarenko, O. I. Matkovs'kii, O. M. Vinar, V. P. Chachkina, G. M. Gnativ. Université de Lvov, 1960; 1 vol. 26,5 cm.

*The Japan defense Academy* 1960. Obaradai Yokosura, 1961; 1 fasc. 23 cm.

*Studies on Proteins, Glycoproteins and Mucopolysaccharides in normal Human Urine*, by Ingemar Berggård. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri A. B., 1961; 1 fasc. 22,5 cm.

*Atlas général du Congo*, nº 534. *Notice de la carte volcanologique*, par Marcel-E. Denaeyer, nº 635. *Notice de la carte électorale du Congo*, par J.-H. Pirenne. Bruxelles, 1961; 2 fasc. 36,5 cm.

*Éléments d'hygiène et de santé publique sous les tropiques*, par L. Lapeyssonnie. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 25 cm.

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. Lexique stratigraphique international. Vol. I. *Europe* (sous la direction de Pierre Pruvost). Fasc. 3 *a*. *Angleteterre. Pays de Galles, Écosse* (sous la direction de W. F. Whittard et S. Simpson). Fasc. 3 *a* V. *Silurien* (sous la direction de W. F. Whittard). Vol. III. *Asie* (sous la direction de Louis Dubertret). Fasc. 9 *a*. *Afghanistan*, par G. Mennessier. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1961; 2 vol. 21 cm.

*Epidemiology and genetics of mental deficiency in a Southern Swedish population*, by Hans Olof Åkesson. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri A. B., 1961; 1 vol. 22,5 cm.

*Misteln vid dess nordgräns*, av Bertill Walldén. Svensk Botanisk Tidskrift, Band 55, Heft 3, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

*Cercetări de Pedologie*. Lucrarile conferintei de pedologie, Bucuresti 1958. Editura Academiei republicii populare romîne; 1 vol. 24,5 cm.

*Cercetări asupra coccidiilor la animalele domestice, in R. P. R.*, de Ivanca Donciu, Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

*Scoliozele*, de Al. Rădulescu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

*Prelucrarea statistica in medicina si biologie*, de Marc Steinbach. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

*Galileo Galilei. Dialoguri asupra stiintelor noi.* Traducere si note de VICTOR MARIAN, in colaborare cu MARIA POPESCU. Studiu introductiv de VICTOR MARIAN. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 21 cm.

Wroclawskie Towarzystemo naukowe. *Nasze rosliny chronione* (Protection de nos plantes), par MIKOLIJ KOSTYNIUK, EDWARD MARCZEK. Wroclaw, 1961; 1 vol. 24 cm.

Monografii asupra matematicilor aplicate si tehnicii calculului. *Utilizari ale calculatoarelor electronice de la institutul de fizica atomica*, de DRAGOS VAIDA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961, 1 fasc. 30 cm (multicopié).

Fauna republicii populare romîne. *Insecta.* Vol. X, fasc. 5. *Coleopteră. Familia Cerambycidæ* (Croitori), de S. PANIN, N. SAVULESCU. Vol. XI, fasc. 5. *Lepidoptera Fam. Papilionidæ* (Fluturi), de EUGEN V. NICULESCU. Bucuresti, Editura Acadeimiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. et 1 fasc. 24 cm.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1961.

*Adansonia.* Tome 1, fasc. 1, sous la direction de HENRI HUMBERT et ANDRÉ AUBRÉVILLE. Paris, Laboratoire de Phanérogamie du Muséum national d'histoire naturelle, 1961; 1 vol. 25 cm.

*Rapport sur le fonctionnement de l'Institut Pasteur d'Algérie en* 1959, par EDMOND SERGENT. Extrait des *Archives de l'Institut Pasteur d'Algérie*, tome 38, n° 3, septembre 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

*Laboratoires scientifiques. Répertoire.* Paris, Office national des Universités et Écoles françaises, enseignement supérieur, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

*Précurseurs oubliés. De Ctesibios à Judson*, par AMÉDÉE FAYOL. Paris, Librairie Debresse, 1961; 1 fasc. 23 cm.

*Fontenelle*, par AMÉDÉE FAYOL. Paris, Nouvelles éditions Debresse, 1961; 1 vol. 19 cm.

*Claude Bernard et la médecine expérimentale*, par ROBERT CLARKE. Paris, Éditions Seghers, 1961; 1 vol. 16 cm.

*Annuaire du Collège de France.* 61e année. Paris, Imprimerie nationale, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

*Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en* 1939. Tome III, par PIERRE BONNET. Toulouse, Imprimerie Douladoure, 1961; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis Fage).

Académie des sciences de Géorgie. Institut mathématique A. M. Razmadze. *Vsesoiouznœ sovechtchanie po primenenijam metodov teorii funktsiĭ kompleksnogo peremennogo k zadatcham matematitcheskoĭ fiziki*, 20-27 *fevralia* 1961 (Colloque panunioniste sur les applications des méthodes de la théorie des fonctions d'une variable complexe aux problèmes de physique mathématique, 20-27 février 1961). Tbilisi, 1961; 1 vol. 21,5 cm.

Id. *Nekotorye voprosy nestatsionarnogo tetchenija vjazkoĭ jidkosti* (Quelques questions d'un courant non stationnaire d'un liquide visqueux), par D. E. Dolidze, Tbilisi, 1960; 1 vol. 22 cm.

*Transfer and communality an experimental Study of Learning*, by Karl-Georg Ahlström. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

(*A suivre.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 15 JANVIER 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

---

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Gaston Fayet**, un Mémoire dont il est l'auteur : *Étoiles intermédiaires* (*Zone* $+ 5^{\circ}$ *à* $+ 15^{\circ}$). *Catalogue déduit des positions observées à l'aide du cercle méridien de l'Observatoire de Nice de* 1912 *à* 1914;

— par M. **Henri Humbert**, deux fascicules : 1° *Travaux du Laboratoire de « la Jaysinia » à Samoëns*. Recueil publié sous sa direction. 2e fascicule; 2° Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XCVII. Méthodes de la cartographie de la végétation. Toulouse, 16-21 mai 1960. *Projet de carte de végétation de Madagascar au* 1/1 000 000, mémoire dont il est l'auteur.

M. **Paul Pascal** fait hommage du dix-septième volume paru de son *Nouveau Traité de Chimie minérale*.

Il s'agit dans l'espèce du tome VI, consacré aux éléments du groupe III de Mendéléeff, à l'exception des éléments des terres rares déjà décrits dans les deux fascicules du tome VII.

1039 pages ont été ainsi consacrées au bore, à l'aluminium, au gallium, à l'indium et au thallium ainsi qu'à leurs dérivés organométalliques décrits par MM. Chrétien, Trambouze, Hutter, Freundlich et par M. Pascal lui-même.

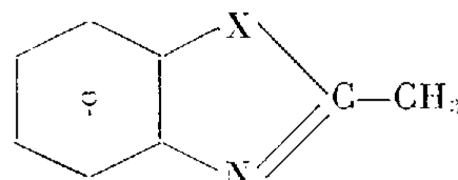
L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Robert Courrier** :

Muséum national d'histoire naturelle. *Objets et Mondes. La revue du Musée de l'Homme*. Directeur-fondateur : M. Jacques Millot. Tome I, fascicule 3-4.

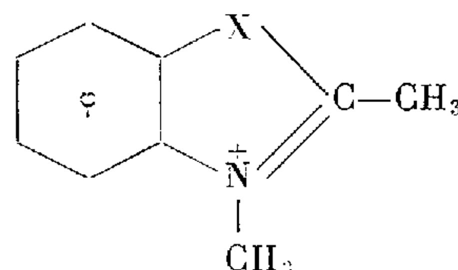
M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Yvette Maroni-Barnaud, Henri Wahl et Pierre Maroni. *Contribution à l'étude physicochimique des bases hétérocycliques azotées et*

*de leurs sels d'onium.* I. *Spectres d'absorption ultraviolets d'une série de bases de la forme*




II. *Spectres d'absorption ultraviolets des sels quaternaires,*







[Complément à deux Notes parues dans les *Comptes rendus* (1).]

2° Information et cybernétique. FRANÇOIS BONSACK. *Information, thermodynamique, vie et pensée.*

3° Palais de la Découverte. A 273 : *La pollution atmosphérique*, par A. ROUSSEL; A 274 : *La biologie inventrice*, par JEAN ROSTAND; A 275 : *Les problèmes d'hydrodynamique posés par la résistance des carènes*, par E. RAVILLY; A 276 : *L'arrangement des atomes dans les corps solides*, par HUBERT CURIEN; D 76 : *Les polémiques concernant le principe de moindre action au* XVIIIe *siècle*, par SUZANNE BACHELARD; D 77 : *R. J. Bošković et la théorie de la figure de la Terre*, par ŽELJKO MARKOVIĆ.

4° Israël Academy of sciences and humanities. *Proceedings of the international symposium on linear spaces* held at the Hebrew University of Jerusalem on July 5-12 1960.

5° *Buffon et les fusées volantes*, par LESLEY HANKS.

6° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Teploenergetika.* I.

(1) 251, 1960, p. 1787 et 253, 1961, p. 480.

## PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort de M. **DONATIEN COT**, pour la première ligne, M. *André Lemonnier* obtient 67 suffrages contre un à M. *Max Douguet.*

Pour la seconde ligne, M. *Max Douguet* obtient 54 suffrages; il y a un bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

*En première ligne*............ M. **ANDRÉ LEMONNIER.**
*En seconde ligne*............. M. **MAX DOUGUET.**

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— aux Cérémonies qui auront lieu à Tours, du 16 au 18 février 1962, à l'occasion du centenaire de la mort de **Bretonneau** : M. **Robert Debré**;

— à la séance solennelle publique que tiendra l'Académie des sciences, belles-lettres et arts de Clermont-Ferrand, le 4 juin 1962, à l'occasion du tricentenaire de la mort de **Blaise Pascal** : M. **Louis Hackspill**, conjointement avec M. **Jean-Jacques Trillat**, précédemment désigné;

— à la 3e **Conférence de géologie caribéenne**, qui se réunira à la Jamaïque, du 2 au 11 avril 1962 : M. **Jacques Butterlin**, Directeur du Centre scientifique et technique français au Mexique, conjointement avec M. **Édouard Roch**, précédemment désigné.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

### HYDRAULIQUE. — *Sur les tourbillons. Périodicité,*
Note (*) de M. Charles Camichel.

A la fin de sa dernière Note ([6]), l'auteur a étudié les variations d'un simple filet de colorant dans un tourbillon en eau pure; il développe aujourd'hui d'une façon plus complète la même question dans un autre cas, celui d'un filet complexe de colorant :

1. Formation d'un filet complexe constant de colorant pour un débit du colorant de 0,04 cm³/s et un débit du tourbillon de 18 cm³/s.

2. Variations du même filet complexe de colorant pour un débit du tourbillon de 41 cm³/s, le débit de colorant étant toujours 0,04 cm³/s.

1. On produit le tourbillon ordinaire de nos recherches en eau pure : charge, $h = 30$ mm; orifice en mince paroi, 7 mm; débit du tourbillon réglé par le robinet aval R (*fig.* 1) du tourbillon à 18 cm³/s, température 15°,4.

*Remarque importante.* — La plaque obstacle inclinée [*fig.* 1 de ([2]) ou de ([5])] est toujours à la même place dans le courant, pour rendre le système dissymétrique et n'avoir affaire, quand elles se produisent, qu'aux seules variations spécifiques du tourbillon actuellement étudiées et dues à la présence dans son sein du colorant. Si l'on enlevait la plaque obstacle inclinée placée dans le courant, il y aurait d'autres variations enregistrées par le tourbillon, comme nous l'avons montré en 1956 ([1]) qui viendraient s'ajouter aux variations spécifiques actuellement étudiées et les altérer.

Quand le tourbillon en eau pure est complètement produit, on ouvre progressivement le robinet *r* (*fig.* 1) de l'entonnoir contenant le colorant,

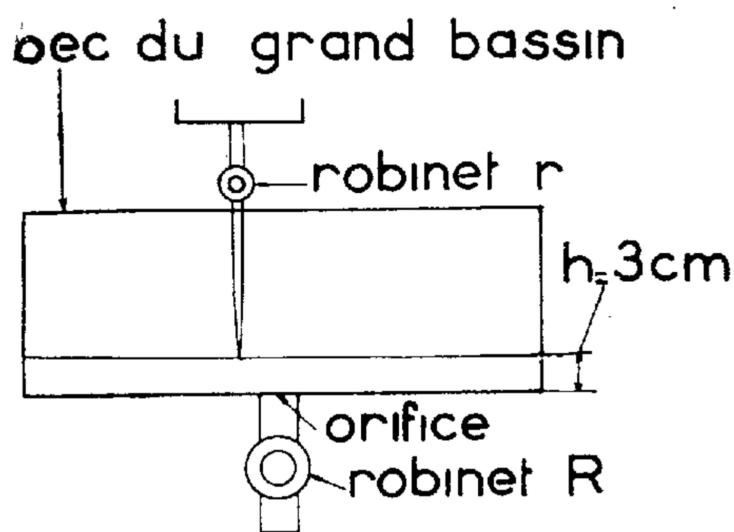



Fig. 1.

on injecte ainsi, sur la surface libre, un mince filet de colorant à l'extérieur du tourbillon central dont la limite a été préalablement déterminée, comme toujours [([3]) p. 333], par le tableau des circulations; ce filet vient s'enrouler exactement sur cette limite; Nous retrouvons ainsi le tourbillon complexe de 1957

[*fig.* 9 de (2) p. 875 et non *fig.* 8 de la même note où le tourbillon central était rendu visible par la fluorescéine au lieu d'être en eau pure ou avec de l'aluminum ce qui revient au même, comme dans la dite *fig.* 9 de (2)]; seulement, à ce moment-là, nous ignorions l'existence des colorants : nous l'appelons aujourd'hui filet complexe de colorant.

La figure 2 montre comment se produit l'édifice d'écoulement du filet complexe de colorant.

*Opération* 1, colonne 1. *fig.* 2. Pour un débit de l'entonnoir de colorant de 0,004 cm$^3$/s, le filet de colorant est encore simple; mais, si l'on augmente le débit de l'entonnoir de colorant, en ouvrant davantage le robinet *r* (*fig.* 1), pour un débit de 0,009 cm$^3$/s de colorant le filet de colorant ne peut plus s'écouler en bloc et la surface de l'édifice émerge nettement du filet simple et commence à s'enrouler autour de celui-ci.

Pour un débit de 0,015 cm$^3$/s la surface s'est développée en continuant à s'enrouler autour du filet simple.

Pour un débit de 0,04 cm$^3$/s que nous ne dépasserons pas, la surface a atteint son développement définitif, l'ouverture du robinet *r* de colorant, opération 1 étant volontairement terminée.

On assiste ainsi à la formation de l'édifice d'écoulement du filet complexe. Les sortes de crochets de la coupe mince (*fig.* 2, colonne 2), ne représentent que l'enroulement des surfaces et non des filets. Ceux-ci s'enroulent autour de l'axe du tourbillon en descendant comme le montrent les coupes épaisses (*fig.* 2, colonne 3).

L'écoulement des filets de colorant a ainsi produit par leur agglomération l'édifice d'écoulement. Cette agglomération a été signalée, la première fois, dans (2) (*fig.* 4, p. 873) et dans la suite (3), (p. 331) et les autres Notes. En somme, le tourbillon transforme le courant et contribue à l'agglomération des filets et à la formation de l'édifice du filet complexe.

L'édifice ainsi produit dans les conditions indiquées ne varie pas comme le montre (*fig.* 4) sa coupe verticale mince à deux époques séparées par un intervalle de temps de 30 mn. Il ne deviendra variable que pour de plus grands débits du tourbillon, comme nous le verrons plus loin (p. 387)

*Opération* 2, colonne 4, *fig.* 3. Il est bien évident que si l'on ferme, opération 2, le robinet *r* de colorant à partir de sa dernière ouverture, il se produira une disparition de l'édifice, la figure 3 l'indique nettement pour les débits de 0,014 et 0,006 cm$^3$/s de colorant. On revient ainsi au filet simple de colorant en réduisant le débit du colorant à sa valeur initiale de 0,004 cm$^3$/s.

Le débit du tourbillon est resté égal à 18 cm$^3$/s pendant toutes les opérations d'ouverture ou de fermeture du robinet de colorant.

2. *Variations du même filet complexe de colorant pour les forts débits du tourbillon.* — Maintenant, nous augmentons progressivement le débit du tourbillon qui était primitivement 18 cm$^3$/s, sans modifier le débit de l'entonnoir de colorant toujours égal à 0,04 cm$^3$/s. A partir du débit de

22 $cm^3/s$ du tourbillon le filet complexe de colorant dans le tourbillon en eau pure présente des variations; la figure 5, film du 12 avril 1961, représente ces variations pour un débit du tourbillon de 41 $cm^3/s$, le débit du colorant à la sortie de l'entonnoir 0,04 $cm^3/s$ n'ayant pas changé par rapport à l'expérience précédente. On ne présente aujourd'hui qu'une seule période des variations, la première (nous donnerons dans une prochaine Note des périodes à 2 h d'intervalle).

On remarque que les deux repères extrêmes sont exactement pareils dans la première période et dans les autres, ce qui prouve la périodicité. Il ne faut pas s'étonner du changement d'aspect du repère (*fig.* 5) par rapport à ce qu'il était dans l'expérience précédente. C'est que le filet complexe de colorant dépend essentiellement du débit du tourbillon qui a passé de 18 à 41 $cm^3/s$ dans cette deuxième expérience.

On voit nettement sur la figure 5, pendant la période des variations :

1° la formation naturelle, autour du filet repère, d'un premier édifice et un peu plus tard d'un deuxième édifice moins accusé qui n'est que la continuation du premier :

Premier repère, A, B, C,

et 2° la destruction des deux édifices :

C, D (2e repère).

Ce sont exactement les mêmes variations que celles de la figure 5 de la note [6] qui caractérisent comme celles-ci et d'une façon remarquable, la périodicité que nous étudions actuellement.

Nous terminons cette note par deux remarques.

1° En 1935, dans nos expériences avec MM. Escande et Parmentier sur barrage des Vives-Eaux de la Seine, nous avons montré que les opérations, manœuvres des vannes ne sont pas commutatives. Avec le système employé (*fig.* 1), on peut faire la même démonstration. Voici comment :

Dans les deux cas, nous partons de l'immobilité complète : le robinet *r* de l'entonnoir de colorant et le robinet R du tourbillon sont l'un et l'autre fermés (*fig.* 1) :

| Opérations. | Résultats. |
|---|---|
| 1° on ouvre le robinet aval R du tourbillon et quand le tourbillon en eau pure est complètement produit :<br>2° on ouvre le robinet *r* pour injecter le filet de colorant. | on obtient *le filet complexe de colorant*, *fig.* 4 |
| 1° on ouvre le robinet *r* du colorant et quand celui-ci est répandu à la surface libre :<br>2° on ouvre le robinet R du tourbillon. | on obtient le *tourbillon complet de colorant*, *fig.* 6, comme on l'a fait dans les notes (5) et (6) |

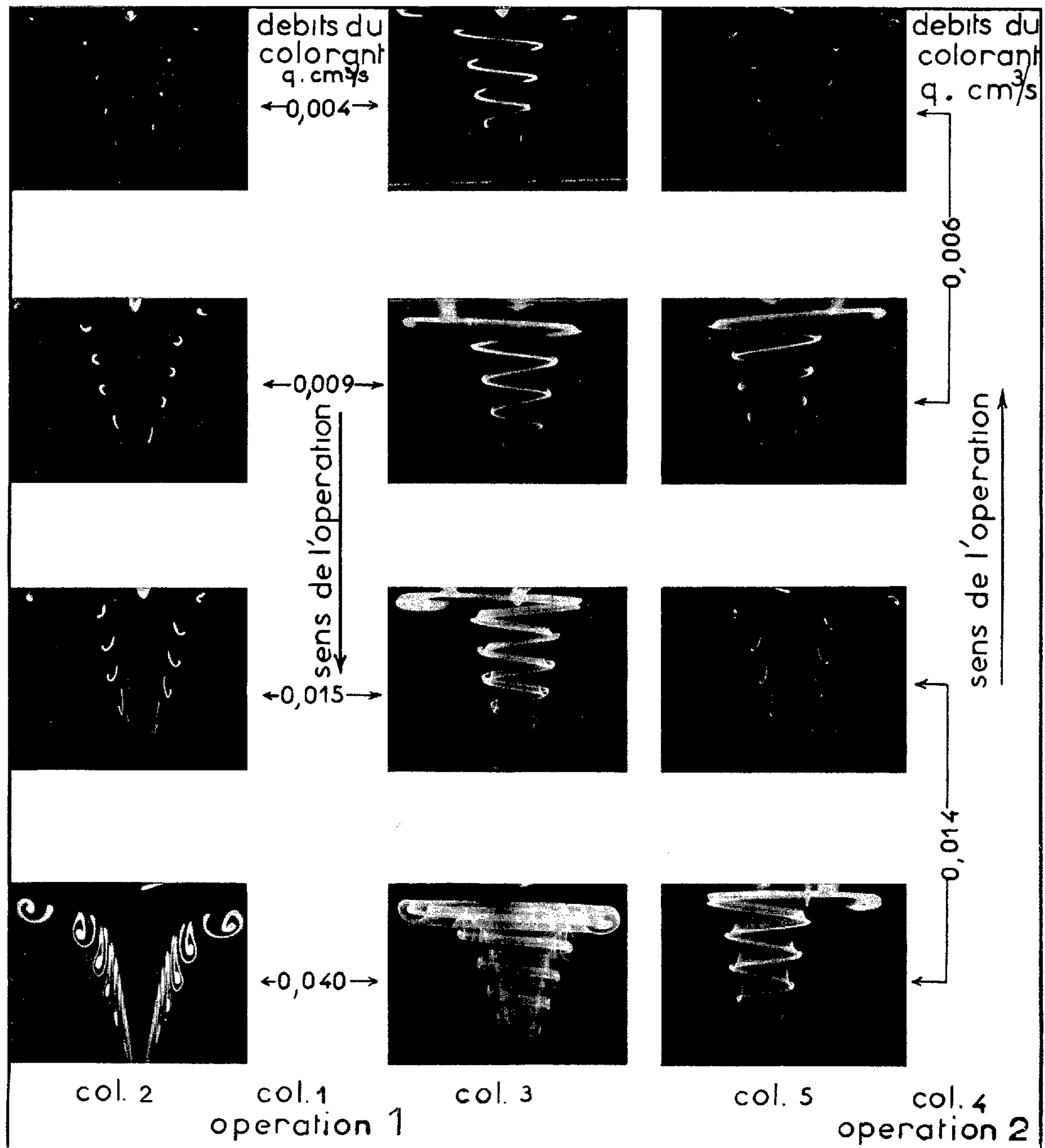



Fig. 2. Fig. 3.

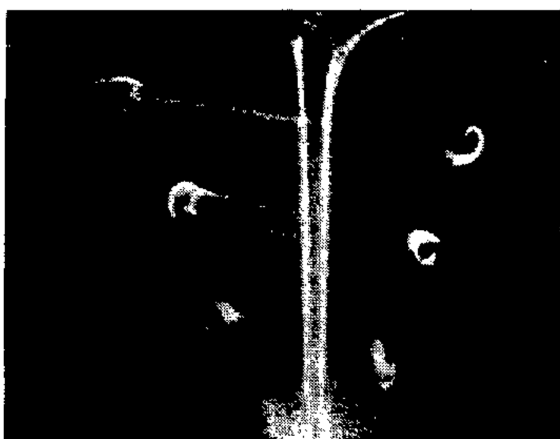
Fig. 2. — Formation d'un filet complexe constant de colorant (opération 1). A mesure que le débit du colorant augmente (colonne 1) la surface de l'édifice d'écoulement se développe à partir et autour du filet simple. Édifice d'écoulement : coupes minces (colonne 2), coupes épaisses (colonne 3).

Fig. 3. — Disparition de l'édifice du filet complexe (opération 2).

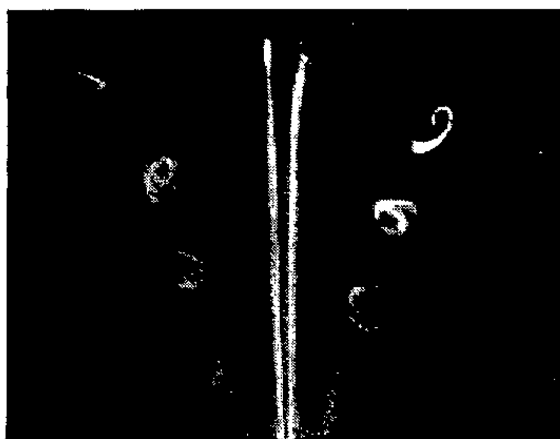
Débit du tourbillon : Q = 18 cm³/s pendant les deux opérations.




Fig. 4.



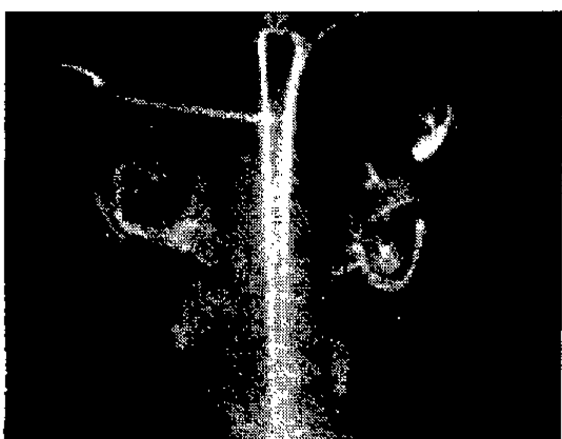
1 repère



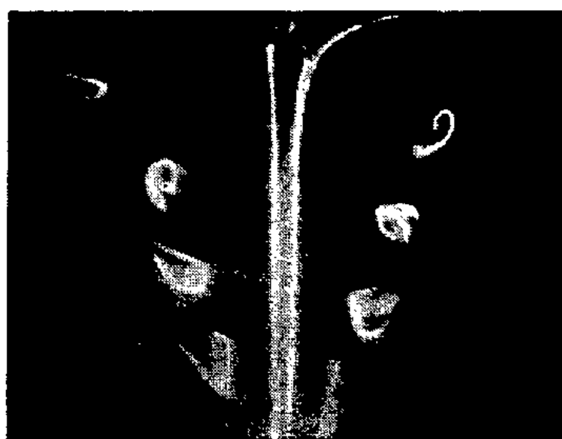
A



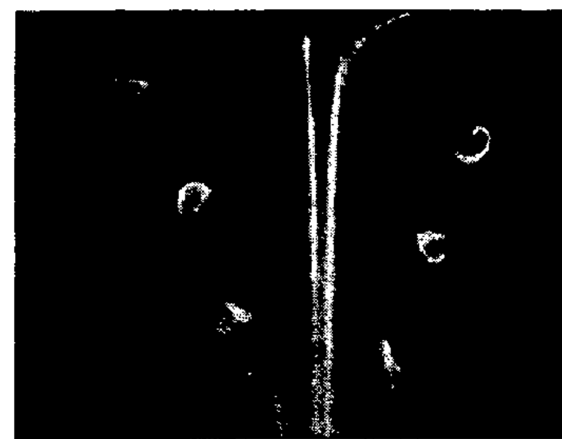
B



C



D



2 repère

Fig. 5.

Fig. 4. — Le filet complexe constant de colorant : deux photographies prises à 30 mn d'intervalle. $q$ = 0,04 cm³/s; Q = 18 cm³/s.

Fig. 5. — Une période des variations du même filet complexe de colorant comprenant la formation naturelle d'un édifice d'écoulement :

1er repère, A, B, C,

et sa destruction :

C, D, 2e repère.

$q = 0{,}04$ cm³/s, Q = 41 cm³/s 15°,4.



Fig. 6.

2° *Remarque concernant la Note* (⁶). — La figure 2 de la planche de (⁶) (p. 844) représente la formation progressive de la turbulence dans les variations photographiées des trois périodes : *b*, 27,8 cm³/s; *c*, 32,0 cm³/s; *d*, 41,10cm³/s. Dans chacune d'elles, c'est toujours la première variation de la période qui a été photographiée; on comprend, dans ces conditions, qu'on peut suivre ainsi la formation progressive de la turbulence dans les variations *b*, *c*, *d*, qui se correspondent dans les trois périodes considérées.

(*) Séance du 18 décembre 1961.
(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 620.
(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 870.
(3) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 331.
(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 30.
(5) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3247.
(6) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 483.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Sur les iridium-III dinitro-dioxalates* $M_3[Ir(NO_2)_2(C_2O_4)_2]$. Note (*) de M. **Marcel Delépine** et Mlle **Fernande Larèze.**

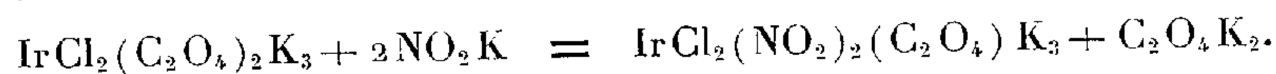
En cherchant à préparer l'iridium-III dichloro-dinitro-oxalate de potassium selon des données antérieures de Vèzes et Duffour, les auteurs n'y arrivèrent pas. Par contre, ils obtinrent un dérivé dinitro-dioxalaté. D'où une étude des réactions des deux dichloro-dioxalates antérieurement décrits par Delépine. Puis, des expériences montrant que Vèzes et Duffour avaient dû partir du tétrachloro-oxalate pour obtenir leur dichloro-dinitro-oxalate. Accessoirement, considérations sur la structure de ces composés au point de vue stéréochimique.

Antérieurement, l'un de nous [Delépine ([1])] a montré que lors de la réaction de l'oxalate de potassium sur l'iridium-III hexachlorure de potassium qui avait donné à Vèzes ([2]), puis à Vèzes et Duffour ([3]), un iridium-III dichloro-dioxalate tripotassique $K_3[IrCl_2(C_2O_4)_2]$, il se formait un isomère. Il fut prouvé que le complexe de Vèzes et Duffour possédait (dans les formules écrites selon la théorie de Werner) ses deux atomes de chlore en cis (ou 1.2), car il était dédoublable en antipodes actifs (schémas I) et, par conséquent, que son isomère était dichloré en trans (ou 1.6) (schéma II). De plus, on pouvait transformer ces corps l'un dans l'autre (avec équilibre).

Comme Vèzes et Duffour ([4]) avaient décrit un irido-dichloro-dinitro-oxalate dérivé de leur dichloro-dioxalate, Delépine pensait pouvoir l'utiliser pour un dédoublement analogue. Un premier point fut son étonnement de ne pouvoir préparer le complexe en question en appliquant les données de Vèzes et Duffour exposées dans les lignes suivantes ([4]) :

« Ce sel (l'irido-dichloro-dinitro-oxalate tripotassique)... s'obtient en faisant bouillir l'irido-dichloroxalate de potassium $IrCl_2(C_2O_4)_2K_3, H_2O$ en solution aqueuse concentrée, avec un excès d'azotite de potassium. La liqueur, d'abord rouge, jaunit légèrement, et fournit, par refroidissement, un abondant dépôt cristallin, formé d'aiguilles prismatiques jaune orangé.... »

« La réaction qui lui donne naissance, qui ne paraît en rien modifiée par la présence d'un excès, même considérable d'azotite, est alors la suivante (en conservant les notations de l'époque) :



$$IrCl_2(C_2O_4)_2K_3 + 2NO_2K = IrCl_2(NO_2)_2(C_2O_4)K_3 + C_2O_4K_2.$$

Suivent les descriptions cristallographiques, etc. On notera qu'il n'y a *aucune indication numérique de durée, de concentration, de proportions.* Quoi qu'il en soit, cette préparation ne put être reproduite.

A la place du complexe indiqué on obtient un dinitro-dioxalate dans des conditions fort éloignées de ce que les lignes précédentes laissaient présumer.

C'est ce que nous avons cherché à expliciter et même nous avons tenté les préparations avec les deux isomères.

Avec l'isomère trans dissous en 7 parties d'eau, additionnée de 3 mol d'azotite de potassium pour une de dichlorodioxalate, il a d'abord été constaté que par ébullition dans un appareil à reflux la couleur rouge devenait jaune, mais il fallut compter *sept heures* pour arriver à une intensité jugée constante. En concentrant la solution à la moitié de son poids initial on a récolté des cristaux jaune clair, brillants, pesant les 8/10e du composé iridié initial. Les eaux mères ne contenaient que des traces d'oxalate, preuve que la réaction écrite plus haut ne convenait pas. Les cristaux jaunes purifiés par une recristallisation dans 3 parties d'eau bouillante correspondaient à la formule d'un dinitrodioxalate $K_3[Ir(NO_2)_2(C_2O_4)_2]$ :

Analyse : calculé %, Ir 33,3; K 20,3; trouvé %, Ir 33,7; K 20,04.

A noter qu'un produit tétranitré exigerait presque les mêmes chiffres; pour 100 : Ir, 33,15; K, 20,14, mais, dans ce cas, on aurait eu 1 mol d'oxalate de potassium libérée.

Comme pour tant d'autres expériences de ce genre, si l'on opère à 130° en autoclave, on arrive à de bons résultats en bien moins de temps : 45 mn suffisent. Il a été toutefois fait une observation importante; tout en étant parti de sel trans fort bien cristallisé, pur, après avoir concentré la solution à 3 fois le poids d'un sel initial, ce qui a déposé du dérivé nitré, une concentration plus poussée a laissé cristalliser du dérivé dichloré cis en quantité appréciable. Ceci s'interprète en disant qu'au cours du chauffage le trans s'isomérise. Par la suite du travail, on arrive même à cette conclusion que le complexe dinitré recueilli est un dérivé cis; ce qui veut dire que le composé initial dinitré trans a subi l'isomérisation au même titre que peut le subir le composé dichloré.

Ajoutons que dans cette opération, avec un départ de 12,5 g de complexe, il ne se produisit que 0,113 g d'oxalate de potassium. Confirmation supplémentaire que la réaction ne saurait être celle indiquée par Vèzes et Duffour.

Avec l'isomère cis-dichloré, il fut constaté qu'après 15 h d'ébullition à la pression ordinaire à reflux avec les mêmes proportions, la majeure partie de complexe mis en jeu était inaltérée. Il fallut 50 h pour que lors de la concentration à 1/2, il ne se séparât plus visiblement de corps initial; il s'est déposé des cristaux jaunes ayant la plus grande ressemblance avec ceux fournis par l'isomère trans.

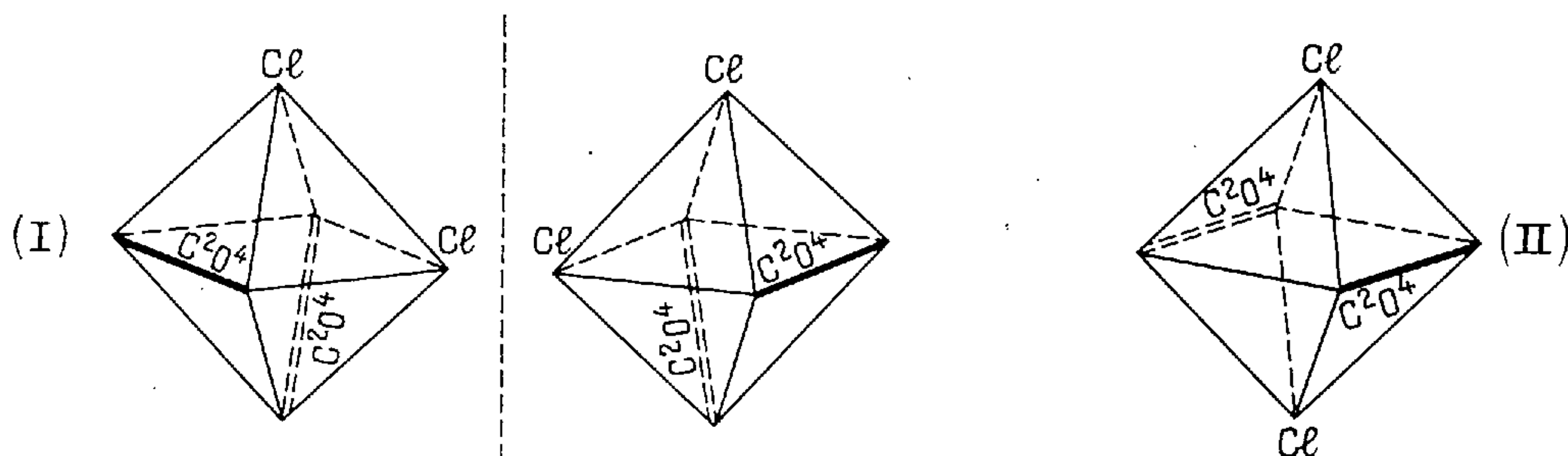
L'analyse a donné (%) : Ir 32,9; K 20,17 au lieu de Ir 33,3; K 20,3 calculés.

Comme pour le sel trans, on a fait des nitritations à l'autoclave à 130°; en 1 h 30 mn, le chauffage est insuffisant; on le pousse jusqu'à 3 h 30 mn. Malgré cette durée, il ne s'était formé que fort peu d'oxalate : pour 8,5 g de complexe de départ, il ne fut trouvé que 0,21 g de $C_2O_4K_2$ mis en liberté, alors que l'équation de Vèzes et Duffour en eût exigé 2,45 g.

On retrouve dans ces différences de vitesse des réactions du dérivé cis et du dérivé trans, les mêmes que Delépine ([6]) avait observées dans la pyridination des deux dichloro-oxalates, laquelle aboutit à la formation d'un dipyridino-dioxalate $K[IrPy_2(C_2O_4)_2]$ en 1 h à 130° avec le sel trans, au lieu de 4 h nécessaires avec le sel cis (avec un moindre rendement).

Lors de cette pyridination, les produits obtenus furent trouvés identiques; il en est de même dans la nitritation des dichlorodioxalates. La solubilité, par exemple, fut la même pour les deux complexes : environ 8,5 % dans l'eau à 18°.

M. J.-P. Mathieu ([5]) lors de son récent travail sur la spectroscopie infrarouge d'isomères cis et trans dioxaliques divers, a trouvé une configuration identique pour les nouveaux composés d'iridium dinitro-dioxaliques, et cette configuration est celle d'un dinitro cis (bien que nous n'ayons pu le dédoubler par le sulfate de strychnine).




Comme il n'y avait aucun doute que Vèzes et Duffour avaient obtenu le dichloro-dinitro-oxalate, l'un de nous, il y a bien des années, était arrivé à cette opinion que les auteurs avaient dû partir du tétrachloro-oxalate $K_3[IrCl_4(C_2O_4)]$ et non du dichloro-dioxalate. Effectivement, M. Mathieu ([7]) obtint le composé dichloré-dinitré en faisant bouillir pendant 1 h à reflux 16 g du composé tétrachloré avec 5,2 g de $KNO_2$ dans 50 g d'eau et obtint 7 g de la combinaison désirée. Suau en fit l'analyse et obtint les résultats suivants (avec $2H_2O$) : calculé %, $H_2O$ 6,02; Ir 32,32; Cl 11,88; K 19,63; trouvé %, chiffres respectifs : 6,13, 32,37, 11,58 et 19,63.

M. Mathieu ne put le dédoubler par le sulfate de strychnine ([7]).

*Doubles décompositions.* — La solution à 1/20e du dinitro-dioxalate de potassium (qu'il vienne du cis ou du trans dichloré) précipite avec les nitrates d'argent, de plomb, de thallium (monovalent), de mercure monovalent ou bivalent (mais pas avec le chlorure mercurique).

Quelques autres sels, assez nombreux, ceux de Li, Na, Rb, Cs, $NH_4$, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, $Cu^{II}$, Ni, $Co^{II}$, $Fe^{II}$, $Fe^{III}$ ne précipitent pas; le chlorhydrate de pyridine non plus.

A titre d'exemples, confirmant la trivalence du complexe, nous avons préparé les sels d'argent et de thallium, et celui de strychnine.

*Sel d'argent :* $Ag_3[Ir(NO_2)_2(C_2O_4)_2] + 2H_2O$. — Une opération avec le sel cis a consisté à ajouter du nitrate d'argent N/10 en proportions presque théoriques au sel de potassium en solution à 1/20; il ne se forme pas de précipité, mais par addition d'alcool il se sépare des aiguilles légèrement jaunes. L'analyse montre que le sel formé, comme il arrive si souvent dans de telles doubles décompositions, n'est pas pur; il est sensiblement potassique (K % = 0,8) et répond à la formule $Ag_{2.84}K_{0.16}[Ir(NO_2)_2(C_2O_4)_2] + 2H_2O$. On a donc fait une opération avec un excès notable de $AgNO_3$ soit avec 5,80 g de complexe en 100 g d'eau et 7 g d'$AgNO^3$ en 70 g d'eau; on récolte 6,8 g de sel d'argent presque pur à $2H_2O$. On y a encore trouvé, cependant, 0,2 % de potassium.

Analyse : calculé %, $H_2O$ 4,39; Ag + Ir 62,91; Ag 39,47; trouvé %, $H_2O$ 4,47, 4,86; Ag + Ir 62,53; Ag 39,1, 39,24.

Ce sel cristallise en longues aiguilles, solubles à la température ordinaire dans 75 parties d'eau; on peut le faire recristalliser dans l'eau bouillante.

Il pourrait servir à la préparation de nombreux autres sels par double décomposition avec les chlorures.

*Sel de thallium :* $Tl_3[Ir(NO_2)_2(C_2O_4)]$. — Préparé à partir de 2,5 g de nitrate de thallium pour 2 g de sel d'iridium potassique dans 50 g d'eau, en chauffant pour tout dissoudre.

Par refroidissement, on obtient 2,7 g de cristaux jaune orangé, solubles dans l'eau bouillante et s'en séparant sous forme de petits prismes obliques coupés en pointe.

L'analyse par le chromate de potassium a conduit à 55 % de Tl (le calcul indique un peu plus, 57,1).

*Sel de strychnine.* — Sachant à l'origine que le cis dichloré-dioxalaté était un racémique, nous avons tenté un dédoublement en faisant réagir sur 2 mol du complexe dinitrité qui en dérive, 3 mol de sulfate de strychnine (6 mol de base) en deux fois; soit 2,3 g de complexe en 100 g d'eau sur 3,07 g de sulfate, d'abord en 120 g d'eau; puis après enlèvement du précipité, en réajoutant encore autant de sulfate que la première fois. Les deux précipités sont ensuite redissous dans l'eau bouillante. Il s'en sépare de belles aiguilles presque blanches formant des houppes en balais (au microscope). Leurs solubilités sont environ à la température ordinaire : 1 % dans l'eau; 5 % dans le mélange $CH_3OH$, 1 partie + $CHCl_3$, 3 parties.

Le pouvoir rotatoire de la première récolte dans le mélange alcool méthylique + chloroforme fut trouvé de + 3°,3 et presque identique pour la deuxième. De celle-ci, décomposée par la potasse, on récupéra un sel de potassium inactif. Ce qui a porté à croire qu'il n'y avait pas de dédoublement. D'autres alcaloïdes : brucine, cinchonidine, quinine, éphédrine, ne nous ont pas donné de bonnes précipitations. Mais ce travail

pourrait peut être être repris plus tard. Il est possible qu'il s'agisse d'un cas semblable à celui des racémiques partiels de Ladenburg.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1408; *Ann. Chim.* (9), 19, 1923, p. 146-158.

(2) M. VÈZES, *Procès-verbaux de la Soc. Sc. de Bordeaux*, 18 juillet 1901; vol. 1900-1901, p. 112.

(3) M. VÈZES et A. DUFFOUR, *Bull. Soc. Chim.* (4), 5, 1909, p. 869.

(4) M. VÈZES et A. DUFFOUR, *Bull. Soc. Chim.* (4), 7, 1910, p. 507; A. DUFFOUR, *Thèse* [*Ann. Chim. et Phys.* (8e série), 30, 1913, p. 225]. Signalé aussi dans (2).

(5) J.-P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2232.

(6) M. DELÉPINE, *Ann. Chim.* (9), 19, 1923, p. 158-163.

(7) J.-P. MATHIEU, *Volume commémoratif Victor Henri*, Desœr, Liège, 1948, p. 116.

*(Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.)*

RADIOGÉOLOGIE. — *Gîtes uranifères filoniens en roches cristallines et radioactivité des roches encaissantes.* Note (*) de MM. **Marcel Roubault** et **René Coppens**.

Les auteurs constatent, à la suite de nombreuses mesures, que les roches encaissantes des gîtes uranifères, en pays cristallin, ont une radioactivité moyenne élevée. Cependant lorsqu'on s'écarte du point d'activité maximale, la radioactivité des roches encaissantes d'abord assez forte par suite d'une imprégnation de la roche décroît très vite pour atteindre une valeur inférieure à la moyenne et croît ensuite. La distance qui sépare la localisation uranifère du minimum de radioactivité des roches encaissantes varie avec l'importance du gîte, allant de quelques mètres pour de simples localisations à quelques kilomètres pour des gisements importants.

La question s'est posée depuis longtemps de savoir s'il pouvait exister une relation entre la radioactivité des roches cristallines et la présence des gisements uranifères qu'elles contiennent. On sait que les roches cristallines acides contiennent en moyenne $4.10^{-6}$ d'uranium. Il est donc facile d'examiner les teneurs des roches entourant certains gisements et de comparer les résultats obtenus à la valeur moyenne.

C'est sans doute Klockmann qui, en 1882 [1], a été le premier à montrer que les gisements de radium se trouvaient dans des roches particulièrement actives. Par la suite, de nombreux autres auteurs se sont orientés vers le même problème, et bien que les résultats soient encore fragmentaires, on est arrivé à la conclusion que des roches anormalement radioactives pouvaient être l'indice de gîtes uranifères.

Il y a lieu, à notre avis, de considérer le problème sous deux angles différents. On peut examiner la radioactivité des roches encaissantes, soit dans le voisinage immédiat des gisements, soit dans un rayon plus ou moins grand, mais pouvant atteindre plusieurs kilomètres.

Dans le voisinage immédiat d'un filon, on se trouve en présence d'un enrichissement anormal de la roche par des minéraux de même nature que ceux du filon, minéraux dont il n'est pas illogique de penser qu'ils peuvent provenir de celui-ci et qui de toute façon sont en liaison directe avec lui. Ces imprégnations finement réparties sont connues depuis longtemps. Il faut cependant reconnaître que de telles concentrations sont limitées et ne dépassent guère ce qu'il est convenu d'appeler les épontes. Au-delà, c'est-à-dire à des distances qui se mesurent encore en centimètres, la radioactivité des roches encaissantes décroît brusquement et semble, en première approximation du moins, atteindre une valeur normale. L'uranium n'y apparaît plus qu'à l'état de traces, mais sa teneur dépasse souvent la moyenne des teneurs des roches de même espèce.

Indépendamment de la zone d'épontes, nos premiers travaux ont eu pour but de rechercher si les roches encaissantes des gisements uranifères n'avaient pas une activité anormalement forte. De nombreux échantillons ont été prélevés dans le voisinage de gîtes uranifères exploitables ou

simplement de concentrations anormales mais sans intérêt économique actuel. Les mesures de radioactivité des roches ont été faites, soit par numération des rayons $\alpha$ émis par la roche pulvérisée par la méthode d'autoradiographie, soit par le dosage de l'uranium par fluorimétrie.

Dans le premier cas, on peut considérer que l'activité moyenne des roches éloignées de tout gisement uranifère correspond à une émission de $0{,}80.10^{-3}$ $\alpha/\text{cm}^2/\text{s}$, ce qui correspond d'ailleurs à une teneur en uranium de l'ordre de $4.10^{-6}$.

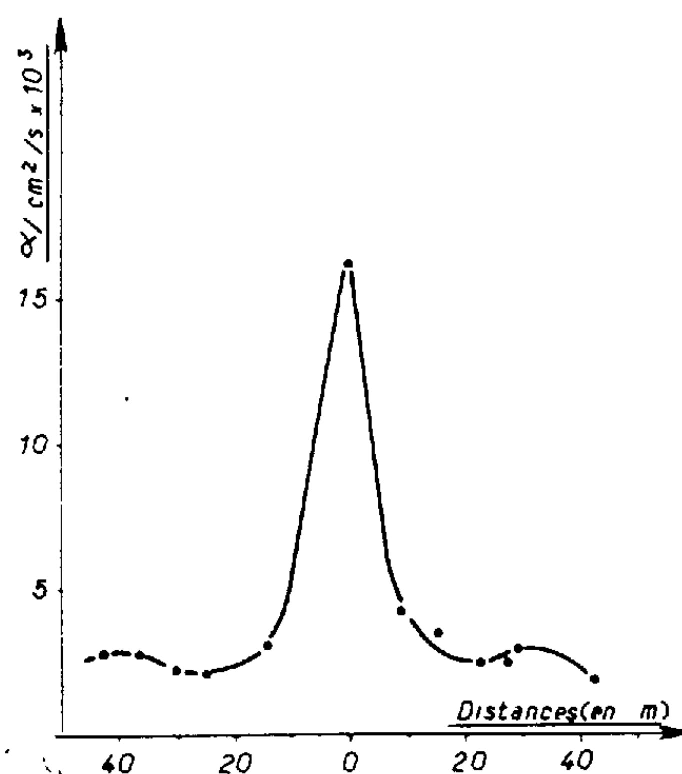



Fig. 1.

Toutes les mesures qui ont été faites nous ont donné des activités deux ou trois fois supérieures. Quelques résultats sont résumés dans le tableau suivant :

| Origine. | Nombre d'échantillons. | Distance moyenne du gisement ou de la localisation. | Activités moyennes. $\alpha$/cm²/s. | Activités moyennes. U.$10^{-6}$. |
|---|---|---|---|---|
| *Bretagne :* | | | | |
| Kerségalec ............ | 1 | 380 m | $3{,}99.10^{-3}$ | – |
| Ty Len ............... | 11 | de 15 à 50 m | 2,77 » | = |
| Kerlosquet ............ | 13 | 15 à 50 m | 2,54 » | – |
| *Vendée :* | | | | |
| La Chapelle-Largeau... | 132 | 4 km autour du gisement | 3,29 » | 8,61 |
| La Chapelle-Largeau : sondage ............ | 128 | variable 200 m à la surface | 3,61 » | 10,88 |
| galerie ............ | 70 | de 1 à 122 m | | $6{,}9.10^{-6}$ (U fixé) |
| | | 122,5 à 332,5 | | $8{,}36.10^{-6}$ (U fixé) |

Les résultats ainsi obtenus, s'ils ne peuvent encore être généralisés, montrent cependant qu'il existe dans certains cas, d'ailleurs très nombreux, une relation certaine entre la forte activité moyenne des roches encaissantes

et la présence de concentrations uranifères. Il faut cependant noter que les teneurs anormales envisagées restent faibles et ne correspondent toujours qu'à des traces.

Ce principe, une fois admis, il nous a été possible de retrouver des concentrations par l'étude de la radioactivité des roches encaissantes.

Si les concentrations uranifères semblent se manifester par une augmentation de la radioactivité moyenne des roches encaissantes, la réciproque n'est pas vraie et toute augmentation de la radioactivité des roches n'est pas obligatoirement le signe de la présence d'un gisement exploitable ([2]).

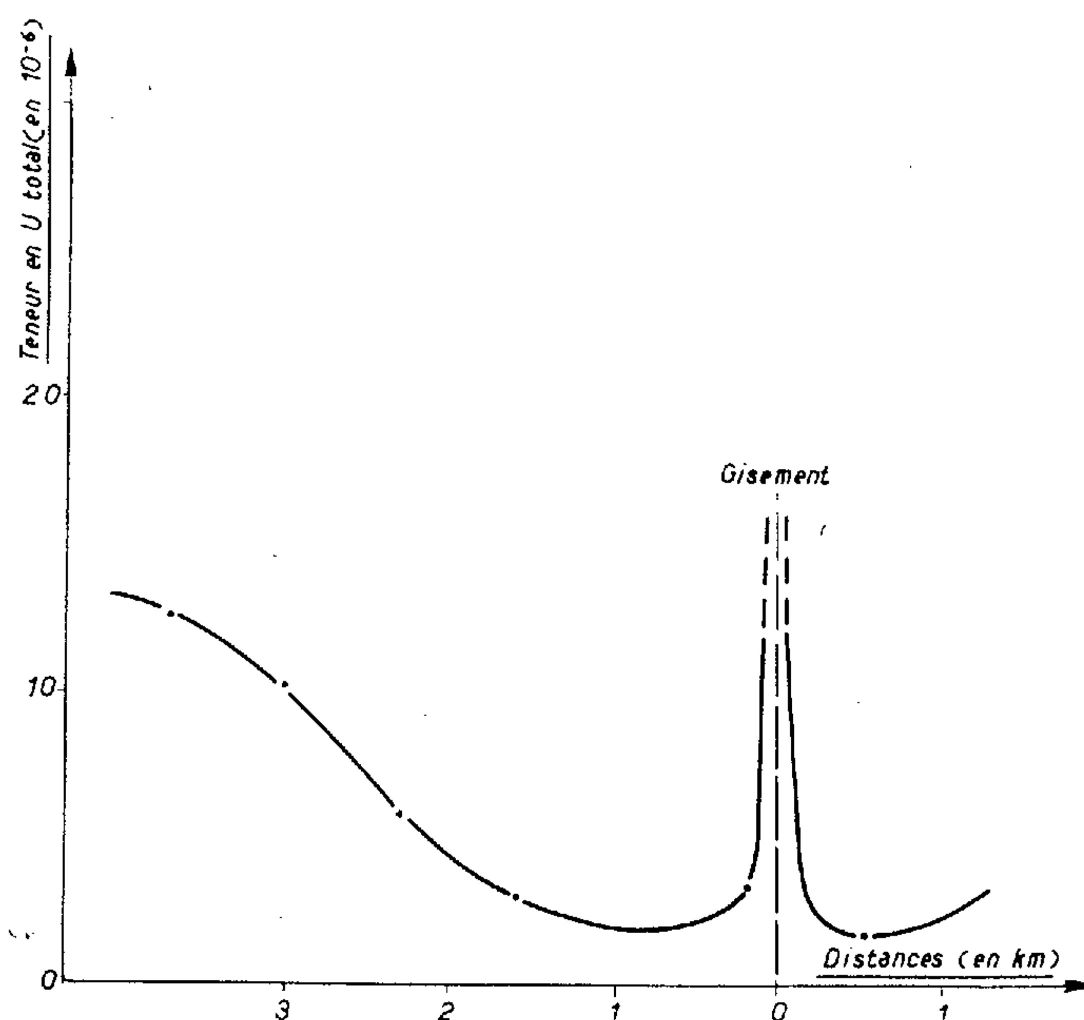



Fig. 2.

Il semblait intéressant, en outre, de se rendre compte de la variation de la radioactivité des roches encaissantes en s'écartant du gisement, mais il est bien évident que les mesures peuvent se faire à des échelles différentes. On peut, en effet, étudier cette variation sur quelques centimètres, on peut également l'examiner sur des distances plus importantes : quelques mètres, quelques centaines de mètres ou même quelques kilomètres.

Lorsqu'on étudie les variations de la radioactivité des roches encaissantes sur de très faibles distances, mais au-delà de la zone d'épontes, on remarque une décroissance très rapide avec, de temps en temps, d'importantes fluctuations dues à des filonnets traversant la roche. On se trouve dans le cas d'une imprégnation de la roche encaissante par des matériaux uranifères en liaison directe avec ceux du filon.

Lorsqu'on mesure la radioactivité des roches encaissantes sur des distances plus grandes, au minimum de l'ordre du mètre, mais pouvant

aller jusqu'à 200 ou 500 m ou même davantage, on remarque que cette radioactivité décroît brusquement à partir du point minéralisé pour remonter ensuite.

Nous avons ainsi établi une vingtaine de profils en Bretagne et en Vendée. D'après les résultats obtenus, il apparaît que les concentrations uranifères sont entourées, au-delà de la zone d'épontes, d'une auréole de roches encaissantes dont la radioactivité est *inférieure* à la radioactivité moyenne du massif. Les profils de radioactivité rencontrés ont tous la même allure, il semble cependant qu'une question d'échelle intervienne. Lorsque la concentration uranifère est de faible importance, la diminution de la radioactivité peut se faire sentir à quelques mètres du point uranifère (*fig.* 1 : Ty Len, Morbihan). Au contraire, lorsqu'il s'agit d'une concentration ayant l'ampleur d'un véritable gisement, la diminution de l'activité se fait sentir à des distances beaucoup plus grandes, de l'ordre du kilomètre (*fig.* 2 : La Chapelle-Largeau, Vendée). Aucune règle générale ne peut être déduite au sujet de cette distance car la diminution de la radioactivité peut se faire selon certaines directions privilégiées.

Les résultats résumés dans cette Note feront l'objet d'une publication plus détaillée.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) F. KLOCKMANN, *Deutsche Geol. Gesell. Zeitsch.*, Berlin, 34, 1882, p. 373-426.

(2) M. ROUBAULT et R. COPPENS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3086.

(*Travaux du Centre de Recherches radiogéologiques, Nancy.*)

ZOOLOGIE. — *Remarques additives sur les organes mâles de* Cyphosaccus norvegicus *Boschma, parasite rhizocéphale de* Munidopsis tridentata (*Esmark*). Note (*) de M. **Hilbrand Boschma.**

La Note présente est la troisième traitant du parasite *Cyphosaccus norvegicus*, la première (1) contenant la description de l'espèce, la seconde (2) renfermant des données sur la glande collétérique et quelques remarques sur les organes mâles, tandis que la Note présente a l'intention de donner une idée plus précise des organes mâles des trois parasites sectionnés. Dans ce but, nombre de coupes, s'étendant de la région postérieure à la région antérieure des organes mâles des trois exemplaires, ont été représentés dans la figure 1.

Les figures 1 *a-e* représentent des coupes du paratype de forme normale, de la région indiquée par C dans la figure 1 *b* de la Note précédente (2). On y observe l'orifice mâle droit et la partie terminale du vaisseau déférent gauche (*fig.* 1 *a*), la partie moyenne des deux vaisseaux déférents (*fig.* 1 *b*), la région de transition des vaisseaux déférents dans les testicules (*fig.* 1 *c*), les testicules dans la région de leur plus grande étendue (*fig.* 1 *d*), les testicules diminuant vers leurs extrémités antérieures (*fig.* 1 *e*). Dans ce spécimen les deux organes mâles ont à peu près la même forme et la même grandeur, évidemment tous les deux étaient en fonction normale.

Les figures 1 *f-l* représentent des coupes du paratype de forme anormale, de la région indiquée par A dans la figure 1 *a* de la Note précédente (2). Les figures montrent l'orifice mâle gauche (*fig.* 1 *f*), le vaisseau déférent gauche un peu plus antérieurement (*fig.* 1 *g*), de haut en bas la courbe postérieure du vaisseau déférent droit et le vaisseau déférent gauche (*fig.* 1*h*), de haut en bas la partie terminale du vaisseau déférent droit près de l'orifice mâle, le testicule droit, et la partie postérieure du testicule gauche (*fig.* 1 *i*), de haut en bas la partie antérieure du testicule droit et le testicule gauche (*fig.* 1 *j*), le testicule gauche dans sa plus grande étendue (*fig.* 1 *k*), la région antérieure du testicule gauche (*fig.* 1 *l*).

Les figures 1 *m-q* représentent des coupes de l'holotype, de la région indiquée par F dans la figure 1 *c* de la Note précédente (2). Les figures montrent le vaisseau déférent droit dans la proximité de l'orifice mâle (*fig.* 1 *m*), le même canal dans une région un peu plus antérieurement (*fig.* 1 *n*), de gauche à droite le vaisseau déférent gauche sortant du testicule et le petit testicule droit (*fig.* 1 *o*), de haut en bas le vaisseau déférent gauche, le testicule droit et le testicule gauche, le dernier dans sa plus grande étendue (*fig.* 1 *p*), le vaisseau déférent gauche se dirigeant vers l'orifice mâle et la partie antérieure, close, du testicule gauche (*fig.* 1 *q*).

Il faut remarquer que dans deux exemplaires les coupes sériées commencent à la région postérieure du corps, dans l'autre exemplaire en sens inverse, causant une orientation différente des côtés droits et

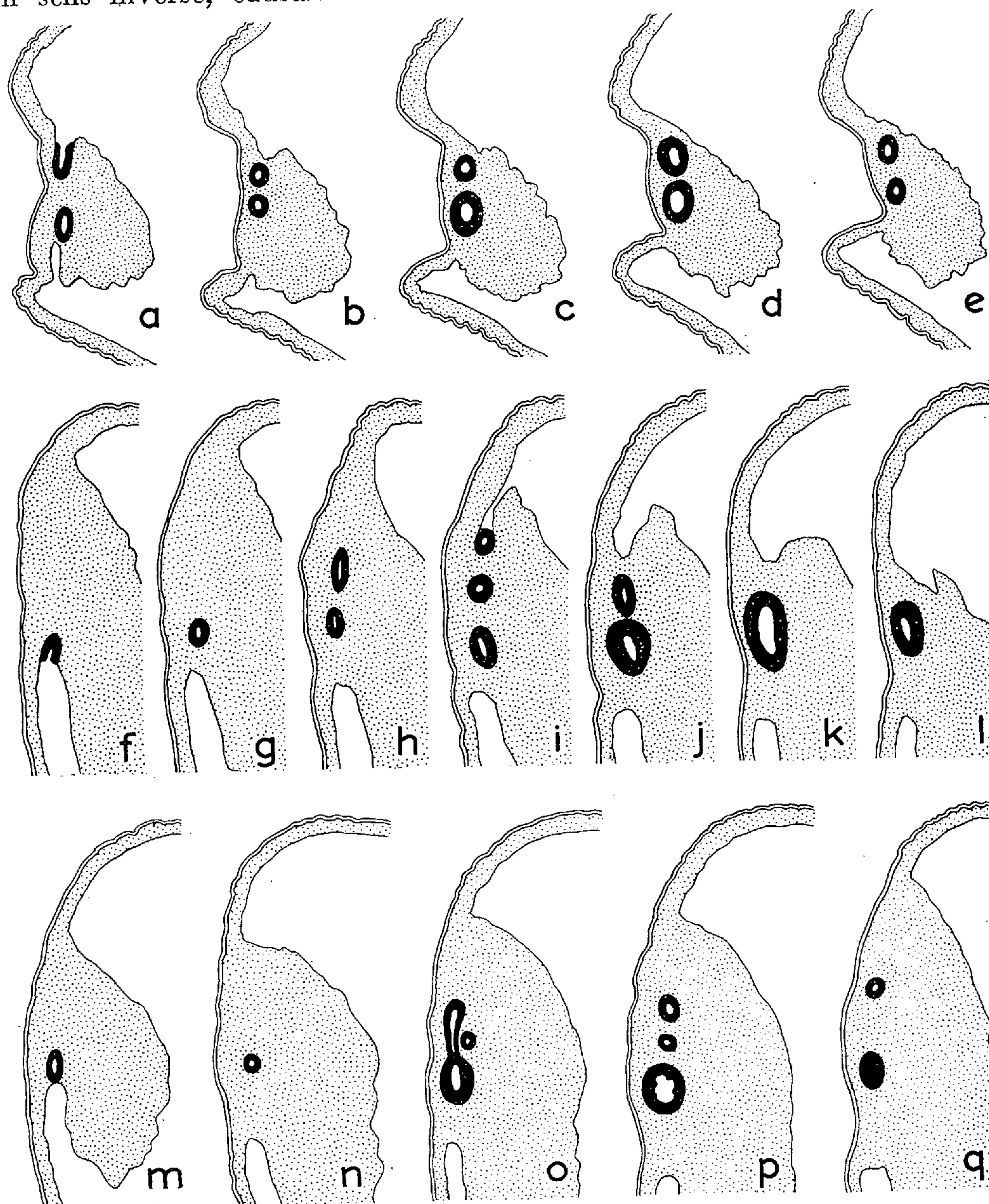



Fig. 1. — *Cyphosaccus norvegicus* Boschma, coupes de la masse viscérale dans la région postérieure de trois exemplaires. *a-e*, paratype de forme normale; *f-l*, paratype de forme anormale, allongée; *m-q*, holotype. Dans toutes les figures la face dorsale est au côté gauche. (G × 36.)

gauches. En outre, dans un exemplaire seulement, les coupes de la partie postérieure de la masse viscérale sont nettement transversales, amenant à une position des diverses parties des organes mâles des deux côtés sur le même niveau (*fig.* 1 *a-e*). Dans les autres exemplaires les coupes de

cette région du corps sont plus obliques, représentant les parties correspondantes des deux organes mâles dans des niveaux largement séparés (*fig.* 1 *f-q*), rendant plus difficile la comparaison des organes des deux côtés.

A l'opposé du paratype de forme normale (*fig.* 1 *a-e*), qui a les deux organes mâles de configuration plus ou moins égale, le paratype de forme anormale (*fig.* 1 *f-l*) et l'holotype (*fig.* 1 *m-q*) n'ont qu'un testicule bien développé, l'autre restant en état rudimentaire. C'est évidemment par hasard que, dans tous les deux, le testicule rudimentaire est celui du côté droit. Le retard dans le développement d'un des testicules est sans doute un phénomène analogue à ce que Ichikawa et Yanagimachi ([3]) ont constaté chez *Peltogasterella socialis* Krüger [selon Reischman ([4]) le nom correct de ce parasite est *Peltogasterella gracilis* (Boschma)]. Les auteurs japonais ont observé que les testicules de *Peltogasterella* ne peuvent parcourir leur développement normal que s'ils ont absorbé, dans un stade jeune, le contenu du corps d'une larve cypris du sexe mâle. Si les deux testicules ont reçu une telle injection ils se développent en organes fonctionnels; si seulement un des deux testicules est activé de cette sorte, l'autre reste en état rudimentaire; si aucun des testicules n'a reçu l'activation, le développement s'arrête et le parasite se détache de son hôte.

Quoique dans deux des trois exemplaires coupés de *Cyphosaccus norvegicus* l'un des testicules se trouve à l'état rudimentaire, les trois spécimens concordent en montrant les deux testicules complètement séparés. A cet égard *C. norvegicus* s'accorde avec *C. chacei*, tandis que dans deux exemplaires de *C. cornutus* les testicules étaient soudés complètement ou dans un tiers de leur longueur ([5]), malgré le fait que la forme extérieure de *C. norvegicus* rappelle plus nettement celle de *C. cornutus* que celle de *C. chacei*.

(*) Séance du 8 janvier 1962.
([1]) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 50.
([2]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 200.
([3]) A. Ichikawa et R. Yanagimachi, *Annot. Zool. Japon.*, 31, 1958, p. 82-96.
([4]) P. G. Reischman, *Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam*, C 62, 1959, p. 409-435.
([5]) E. G. Reinhard, *Proc. U. S. Nat. Mus.*, 108, n° 3403, 1958, p. 295-307.

(*Rijksmuseum van Natuurlijke, Historie, Leiden, Pays-Bas.*)

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Un analogue de la clôture algébrique pour les anneaux.* Note (*) de Mme **Annie Besserre**, transmise par M. René Garnier.

1. Définitions, notations. — On appellera anneau $(\pi)$ un anneau R unitaire, commutatif, tel que tout polynome unitaire de R [X] s'y décompose en un produit de polynomes de degré 1.

Soit A un anneau unitaire commutatif : On appellera anneau $(\pi_A)$ un anneau $(\pi)$ entier sur A.

Théorème. — *Il existe de tels anneaux.*

On sait construire, par induction transfinie, à partir d'un anneau A unitaire commutatif, un anneau $(\pi_A)$, soit $\mathcal{B}$.

Propriétés :

1. Si R est un anneau $(\pi)$ et A est un sous-anneau de R, alors, la fermeture intégrale de A dans R est un anneau $(\pi_A)$.

2. Si $\mathfrak{p}$ est un idéal de R et si :

R est un anneau $(\pi)$. Alors, $R/\mathfrak{p}$ est un anneau $(\pi)$;

R est un anneau $(\pi_A)$. Alors $R/\mathfrak{p}$ est un anneau $(\pi_{A/\mathfrak{p}\cap A})$.

3. Soit S est un système multiplicatif de R, $0 \notin S$ :

R est un anneau $(\pi)$. Alors $S^{-1}R$ est un anneau $(\pi)$;

R est un anneau $(\pi_A)$. Alors $S^{-1}R$ est un anneau $(\pi_{S^{-1}A})$.

4. Soit $(R_\alpha, f_{\beta\alpha})_{\alpha,\beta\in I}$, I ordonné filtrant à droite, une famille inductive d'anneaux $(\pi_A)$.

Alors, $\mathcal{R} = \varinjlim [(R_\alpha)_{\alpha\in I}, f_{\beta\alpha}]$ est un anneau $(\pi_A)$.

2. Définitions, notations. — Soient A et B deux anneaux unitaires commutatifs, $A \subset B$.

$\mathfrak{a}$ est un idéal de A. On dira que B est bon pour $\mathfrak{a}$ si $\mathfrak{a}B \cap A = \mathfrak{a}$.

On dira que B est bon sur A s'il est bon pour tous les idéaux de A.

Propriétés. — A et B sont deux anneaux unitaires commutatifs, $A \subset B$.

1. $\mathfrak{a}$ est un idéal de A, B est bon pour $\mathfrak{a}$; $\mathfrak{q}$ est un idéal de A, $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{a}$. Alors, $B/\mathfrak{q}B$ est bon pour $\mathfrak{a}/\mathfrak{q}$.

2. $(\mathfrak{a}_j)$ est une famille d'idéaux de A; B est bon pour $\mathfrak{a}_j$, $\forall j$.

Alors : B est bon pour $\bigcap_j \mathfrak{a}_j$;

Si la famille $(\mathfrak{a}_j)$ est filtrante croissante, B est bon pour $\cup \mathfrak{a}_j$.

3. Soit $\mathcal{J}$ l'ensemble des idéaux de A pour lesquels B est bon. Alors $\mathcal{J}$ possède un élément maximal $\mathfrak{m}$.

4. Soit S un système multiplicatif de A, $\mathfrak{a}$ un idéal de A, et

$$\mathfrak{n} = \{a \in A / \exists\, s \in S,\ sa = 0\};$$

Si B est bon pour $\mathfrak{a}$ et si $\mathfrak{a} \supset \mathfrak{n}$, alors $S^{-1}B$ est bon pour $S^{-1}\mathfrak{a}$.

*Remarque :* B est bon pour $\mathfrak{n}$.

5. B est bon sur A; $\mathfrak{a}$ est un idéal de A.

Alors, $B/\mathfrak{a}B$ est bon sur $A/\mathfrak{a}$.

6. Soit S est un système multiplicatif de A, ne contenant aucun diviseur de zéro dans B. Si B est bon sur A, alors $S^{-1}B$ est bon sur $S^{-1}A$.

3. Théorème. — *L'anneau* $\mathcal{B}$ *du paragraphe* 1 *est bon sur l'anneau* A.

Ceci résulte de la construction de $\mathcal{B}$ et des lemmes suivants :

Lemme 1. — *Si* B *est un* A *module libre, admettant une base comportant l'unité, alors* B *est bon sur* A.

Lemme 2. — $A \subset B \subset C$ *sont trois anneaux unitaires commutatifs. Si* B *est bon sur* A, *et si* C *est bon sur* B, *alors* C *est bon sur* A.

Lemme 3. — $A \subset B \subset C$ *sont trois anneaux unitaires commutatifs. Si* C *est bon sur* A, *alors* B *est bon sur* A.

Lemme. 4. — *Soit* $(B_\alpha, f_{\beta\alpha})_{\alpha,\beta \in I}$ *une famille inductive d'anneaux tous bons sur* A. *Alors,* $\varinjlim [(B_\alpha)_{\alpha \in I}, f_{\beta\alpha}]$ *est bon sur* A.

4. Cas des anneaux intègres. — Soient A un anneau unitaire commutatif intègre, K le corps des fractions de A, $\Omega$ la clôture algébrique de K, $\overline{A}$ la fermeture intégrale de A dans $\Omega$.

1. $\overline{A}$ est un anneau $(\pi_A)$.

2. Si A est local, d'idéal maximal $\mathfrak{m}$, alors, il existe un idéal maximal $\overline{\mathfrak{m}}$ de A tel que $\mathfrak{m} = \overline{\mathfrak{m}} \cap A$, et $\overline{A}_{\overline{\mathfrak{m}}}$ est un anneau $(\pi)$, local.

3. Si A est intégralement clos, alors $\overline{A}$ est bon pour tous les idéaux principaux de A.

4. Si $\overline{A}$ est bon sur A, alors A est intégralement clos.

Soient $\overline{A[X]}$ et $\overline{K[X]}$ les fermetures intégrales de A [X] et K [X] respectivement dans la clôture algébrique du corps des fractions K (X).

Proposition. — $\overline{A[X]}$ *et* $\overline{A}[X]$ *sont bons pour tout idéal de* A [X] *trace sur* A [X] *d'un idéal de* K [X].

Ceci résulte du lemme 3 du paragraphe 3 et des lemmes suivants :

Lemme 1 — $\overline{A}[X] \subset \overline{A[X]}$.

Lemme 2. — *Si* A *est principal, alors* $\overline{A}$ *est bon sur* A.

Lemme 3. — $\overline{K[X]}$ *et* $\overline{K}[X]$ *sont bons sur* K [X].

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(*Faculté des Sciences,* 34, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations fonctionnelles linéaires à arguments fonctionnels automorphes.* Note de M. **Michel Ghermanescu**, présentée par M. Henri Villat.

Soient $\theta_1(M)$ et $\theta_2(M)$ deux fonctions du point M, définies dans un domaine donné D d'un espace à plusieurs dimensions; considérons aussi leurs itérés $\theta_1^i(M) = \theta_1[\theta_1^{i-1}(M)]$, $\theta_2^j(M) = \theta_2[\theta_2^{j-1}(M)]$, conséquents $(i, j > 0)$ ou antécédents $(i, j < 0)$, tels qu'on ait $\theta_1(\theta_2) = \theta_2(\theta_1)$.

Nous signalons les résultats suivants :

I. *Toute solution d'une équation fonctionnelle linéaire*

$$L_1^{0,0}(f) = f(\theta_1^n) + \ldots + A_n(M) f(M) = 0 \tag{1}$$

*à coefficients automorphes par rapport à* $\theta_2(M)$, *c'est-à-dire invariants par rapport à la transformation* $M \to \theta_2(M)$, $A_k(\theta_2) \equiv A_k(M)$, *satisfait également à une équation*

$$L_2^{0,0}(f) = f(\theta_2^n) + \ldots + B_n(M) f(M) = 0, \tag{2}$$

*où* $B_k(\theta_1) \equiv B_k(M)$.

En effet, l'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle (1) est donné par

$$f(M) = C_1(M) f_1(M) + \ldots + C_n(M) f_n(M), \tag{3}$$

où les $n$ fonctions $f_k(M)$ forment un système fondamental de solutions particulières de (1), tandis que les $C_k(M)$ sont automorphes par rapport à $\theta_1$, $C_k(\theta_1) \equiv C_k(M)$.

Si l'on remplace, dans (1), $f(M)$ par $f(\theta_2)$, l'équation (1) reste inchangée, de sorte que $f(\theta_1^k)$ sont aussi des solutions de (1), données aussi par des expressions (3) à l'aide des fonctions $f_k(M)$,

$$f(\theta_2^k) = C_1^k(M) f_1(M) + \ldots + C_n^k f_n(M) \qquad (k = 0, 1, \ldots, n). \tag{3'}$$

En éliminant les fonctions $f_k(M)$ entre ces $n + 1$ relations, on obtient une relation (2).

II. *Toute solution de l'une des équations fonctionnelles* (1) *et* (2) *satisfait également à l'équation*

$$D_n(f) = \begin{vmatrix} f^{0,0} & f^{0,1} & \ldots & f^{0,n} \\ f^{1,0} & \ldots & \ldots & f^{1,n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ f^{n,0} & f^{n,1} & \ldots & f^{n,n} \end{vmatrix} = 0, \tag{4}$$

*où* $f^{i,j} = f\,\theta_1^i(\theta_2^j)$, *quels que soient les coefficients automorphes* $A_k(\theta_2) \equiv A_k(M)$ et $B_k(\theta_1) \equiv B_k(M)$ *et réciproquement.*

Il suffit d'itérer $n$ fois successivement l'équation fonctionnelle (1) par rapport à $\theta_2(M)$ ou l'équation (2) par rapport à $\theta_1(M)$ et d'éliminer

ensuite les coefficients $A_k(M)$, respectivement $B_k(M)$, entre les relations ainsi obtenues.

Pour démontrer la réciproque de cette proposition, considérons une solution $f(M)$ de l'équation fonctionnelle (4), pour laquelle au moins un mineur d'un élément de la première ligne du déterminant $D_n(f)$ ne soit pas identiquement nul; en désignant par $A_k$ ces mineurs, on a

$$A_n f^{0,0} + A_{n-1} f^{0,1} + \ldots + A_0 f^{0,n} = 0$$

ou encore, en supposant $A_0 \not\equiv 0$,

$$f^{0,0}(M) = \mu_1(M) f^{0,1}(M) + \ldots + \mu_n(M) f^{0,n}(M).$$

Si nous remplaçons, dans $D_n(f)$, les éléments de la première ligne par ceux d'une autre, on obtient des déterminants également nuls, ayant les mêmes mineurs, donc

$$(5) \qquad f^{k,0}(M) = \mu_1(M) f^{k,1}(M) + \ldots + \mu_n(M) f^{k,n}(M) \qquad (k = 0, 1, \ldots, n).$$

On peut voir que $\mu_i(\theta_1) \equiv \mu_i(M)$. En effet, retranchons de chaque relation (5), correspondant à un $k$ déterminé, la relation précédente (correspondant à $k-1$), après l'avoir itérée par rapport à $\theta_1(M)$; on obtient

$$[\mu_1(\theta_1) - \mu_1(M)] f^{k,1}(M) + \ldots + [\mu_n(\theta_1) - \mu_n(M)] f^{k,n}(M) = 0 \qquad (k = 1, \ldots, n).$$

Ces relations constituent un système algébrique linéaire en $\mu_k(\theta_1) - \mu_k(M)$, dont le déterminant est justement $A_0 \not\equiv 0$ : il s'en suit $\mu_k(\theta_1) \equiv \mu_k(M)$ et (5) devient (2).

Procédé analogue pour arriver à (1), en partant de la première colonne de $D_n(f)$.

III. *$f(M)$ étant arbitraire, on a la relation*

$$(6) \qquad L_1^{0,n} + B_1 L_1^{0,n-1} + \ldots + B_n L_1^{0,0} = L_2^{n,0} + A_1 L_2^{n-1,0} + \ldots + A_n L_2^{0,0},$$

*dans laquelle* $A_k(\theta_2) \equiv A_k(M)$, $B_k(\theta_1) \equiv B_k(M)$, $L_1^{0,i}$, $L_0^{j,0}$ *désignant les itérés des premiers membres de* (1) *et de* (2).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Introduction de notions de $H_k$-différentiabilité dans l'étude d'une dérivée normale.* Note (*) de M. **Pierre Brousse**, présentée par M. Joseph Pérès.

On obtient un caractère de continuité à la frontière de la dérivée radiale d'une fonction définie dans une demi-boule de $R^\nu$. Lorsque la fonction frontière appartient à un certain espace vectoriel, la limite existe et elle s'exprime de plusieurs façons. Le problème a un intérêt en Mécanique.

1. Dans $R^\nu$ ($\nu \geqq 2$; coordonnées orthonormées : $x_i$) on considère la boule unité $B_\nu$ (respectivement la sphère unité $S_{\nu-1}$) et la demi-boule $B_\nu^+$ (respectivement la demi-sphère $S_{\nu-1}^+$), intersection de $B_\nu$ (respectivement $S_{\nu-1}$) et de $x_\nu > 0$. Nous dirons que la *k-mesure*, $k \geqq 1$, de $E_{\nu-1} \subset S_{\nu-1}^+$, $E_{\nu-1}$ mesurable avec la mesure-aire $\sigma_{\nu-1}$, est

$$\omega_{(\nu-1,k)}(E_{\nu-1}) = \frac{\Gamma\left(\frac{k+\nu}{2}\right)}{\pi^{\frac{\nu-1}{2}}\Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right)} \int_{E_{\nu-1}} (x_\nu)^k \, d\sigma_{\nu-1}.$$

$\mathcal{L}_k$ est l'espace vectoriel normé des fonctions F, à valeurs dans $\overline{R}$, définies et $\omega_{(\nu-1,k)}$-*sommables* sur $S_{\nu-1}^+$.

L'intégrale de Poisson relative à l'opérateur

$$\mathcal{O}_k = \sum_1^\nu \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{k}{x_\nu}\frac{\partial}{\partial x_\nu}$$

et à $F \in \mathcal{L}_k$ est définie (¹) par

$$\mathcal{P}_{(k,F)}(x) = \int_{S_\nu^+} \Phi_F(y) \frac{1 - \|x\|^2}{\|y - x\|^{k+\nu}} \, d\omega_{(\nu,k-1)}(y).$$

$x \in B_\nu$; $\Phi_F$, prolongement de F sur $S_\nu$ défini par $\Phi_F(y) = F(\xi)$, les coordonnées de $y$ dans $R^{\nu+1}$ étant $(\xi_1, \ldots, \xi_\nu \cos\varphi, \xi_\nu \sin\varphi)$, $\varphi$ arbitraire.

On désigne par $\mathcal{E}_\nu(x_0)$, $x_0 \in S_{\nu-1}^+$, l'intersection de $B_\nu^+$ et d'un cône de révolution $\subset R^\nu$, de sommet $x_0$, d'axe passant par O, et dont le demi-angle au sommet est strictement inférieur à $\pi/2$.

On se propose d'étudier

$$D\mathcal{P}_{(k,F)}(x) = -\frac{\partial}{\partial \|x\|}\mathcal{P}_{(k,F)}(x)$$

lorsque $x$ tend vers $x_0$. Notre but est de généraliser les hypothèses utilisées par J. Schauder (²) dans le cas des fonctions harmoniques et, en particulier, de caractériser les fonctions $F \in \mathcal{L}_k$ pour lesquelles $D\mathcal{P}_{(k,F)}(x)$, $[x \in \mathcal{E}_\nu(x_0)]$, ait une limite en $x_0$.

Les résultats obtenus sont en particulier valables pour les fonctions harmoniques de $R^{\nu}$.

2. Définitions. — Dans toute la suite $\lambda$ est réel et l'on a $0 < \lambda < 1$.

Le *point de départ* des hypothèses envisagées est la définition suivante.

Soient $\mathcal{O}$, $\mathcal{C}$ deux espaces vectoriels (sur R) normés et $f$ une application d'un ouvert $\Omega_0 \subset \mathcal{O}$ dans $\mathcal{C}$. Si, le point $u_0 \in \Omega_0$ étant fixé, il existe un ouvert $\Omega \subset \Omega_0$, un réel $K > 0$, une application linéaire continue $l$ de $\mathcal{O}$ dans $\mathcal{C}$, tels que, quel que soit $(u_0 + v) \in \Omega$, on ait

$$\| f(u_0 + v) - f(u_0) - l(v) \|_{\mathcal{C}} \leq K \| v \|_{\mathcal{O}}^{1+\lambda},$$

nous dirons que $f$ est $H_\lambda$-*différentiable en* $u_0$.

En particulier, on désigne par $\mathcal{H}_{(\lambda, x_0)}$ l'espace vectoriel des fonctions $F \in \mathcal{L}_k$ et qui sont $H_\lambda$-différentiables en $x_0 \in S^+_{\nu-1}$ [l'application $F \circ \mathcal{K}^{-1}$ ($\mathcal{K}$, projection de $S^+_{\nu-1}$ sur $B_{\nu-1}$) est $H_\lambda$-différentiable en $\mathcal{K}(x_0)$ au sens précédent].

*Relation* $\mathcal{R}'_{(\lambda, x_0)}$ *et espace vectoriel* $\mathcal{H}'_{(\lambda, x_0)}$. — Soit $\mathcal{C}_{\nu-1}(x_0, \delta)$, $\delta$ réel $> 0$, l'ensemble des points $\xi \in S^+_{\nu-1}$ dont la distance géodésique à $x_0$ est inférieure à $\delta$. La propriété : il existe $\delta_0$ et K réels et strictement positifs tels que, pour tout $\delta \in [0, \delta_0]$, on ait

$$\text{Moy}[\,|F_2 - F_1|, \mathcal{C}_{\nu-1}(x_0, \delta)] \leq K\, \delta^{1+\lambda}$$

définit dans $\mathcal{L}_k$ une relation d'équivalence $\mathcal{R}'_{(\lambda, x_0)}$.

Soit $\mathcal{H}'_{(\lambda, x_0)}$ l'espace vectoriel des fonctions $\in \mathcal{L}_k$ et ayant un équivalent suivant $\mathcal{R}'_{(\lambda, x_0)}$ de la forme $\alpha \circ \mathcal{K}$ où $\alpha$ est une application affine de $R^{\nu-1}$ dans R.

— $\mathcal{H}_{(\lambda, x_0)}$ *est un sous-espace vectoriel de* $\mathcal{H}'_{(\lambda, x_0)}$.

— L'application $\delta \to \text{Moy}[F, \mathcal{C}_{\nu-1}(x_0, \delta)$, est $H_\lambda$-différentiable en $0^+$.

3. Résultats. — Théorème 1 (*fondamental*). — *Pour que* $D\mathcal{T}_{(k,F)}(x)$, $[F \in \mathcal{L}_k,\ x_0 \in S^+_{\nu-1},\ x \in \mathcal{E}_\nu(x_0)]$ *ait une limite finie* (respectivement infinie) *en* $x_0$ *il faut et il suffit que la classe d'équivalence de* F *suivant* $\mathcal{R}'_{(\lambda, x_0)}$ *contienne un élément* G *tel que* $D\mathcal{T}_{(k,G)}(x)$ *ait une limite finie* (respectivement infinie) *dans les mêmes conditions; lorsque ces limites* (dérivées normales) *existent, elles vérifient*

$$\lim D\mathcal{T}_{(k,F)}(x) = \lim D\mathcal{T}_{(k,G)}(x) + \mathcal{Q}_{(k, F-G)}(x_0),$$

*avec*

$$\mathcal{Q}_{(k, F-G)}(x_0) = 2 \int_{S^+_{\nu}} \frac{\Phi_{F-G}(y)}{\| y - x_0 \|^{k+\nu}}\, d\omega_{(\nu, k-1)}(y).$$

Théorème 2. — *Quel que soit* $F \in \mathcal{H}'_{(\lambda, x_0)}$ [*et* a fortiori, *quel que soit* $F \in \mathcal{H}_{(\lambda, x_0)}$], $D\mathcal{T}_{(k,F)}(x)$ *a, pour* $x \in \mathcal{E}_\nu(x_0)$, *une limite finie en* $x_0$ *de la forme*

$$-\,l[\mathcal{K}(x_0)] + \mathcal{Q}_{(k, F-\alpha \circ \mathcal{K})}(x_0),$$

*où* $l$ *est la partie linéaire de* $\alpha$.

Cette limite peut encore s'exprimer par une intégrale sur $S^{+}_{\nu-1}$ sous la forme suivante (sauf dans le cas très particulier où l'on a, à la fois, $k$ entier impair et $\nu$ impair) :

$$\frac{2}{\pi^{\frac{\nu}{2}}} N(k, \nu) \int_{S^{+}_{\nu-1}} [F(\xi) - H(\xi)] \left[ \frac{\xi_\nu}{(x_\nu)_0} \right]^{\frac{k}{2}} [\| \xi - x_0 \| \cdot \| \xi - \overline{x}_0 \|]^{-\frac{\nu}{2}} Q^{\frac{\nu}{2}}_{\frac{k}{2}-1}(\varkappa)\, d\sigma_{\nu-1}(\xi),$$

$\overline{x}_0$, symétrique de $x_0$ par rapport à $x_\nu = 0$;
$Q^{\nu/2}_{(k/2)-1}$, fonction associée de Legendre;

$\varkappa = \| \xi - x_0 \|^2 / 2\xi_\nu (x_\nu)_0 + 1$; $H(\xi)$ de la forme $b + \sum_{1}^{\nu-1} c_i C^{\mu}_{\alpha_i}(\xi_i)$; $b$, $c_i$, $\alpha_i$, constantes réelles; $\mu = (1/2)(\nu + k - 2)$; $C^{\mu}_{\alpha_i}$, fonction de Gegenbauer :

$$N(k, \nu) = \begin{cases} (-1)^{\nu'} & \text{si } \nu = 2\nu', \quad \nu' \text{ entier;} \\ (-1)^{\nu'} \operatorname{tg} \dfrac{k\pi}{2} & \text{si } \nu = 2\nu' + 1, \quad \nu' \text{ entier et } k \neq \text{entier impair.} \end{cases}$$

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) P. BROUSSE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1381.; A. HUBER, *Ann. Math.*, 60, 1954, p. 351-358.

(2) J. SCHAUDER, *Math. Z.*, 33, 1931, p. 602-640.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Structure presque kählérienne naturelle sur le fibré des vecteurs covariants d'une variété riemannienne.* Note (*) de M. **Philippe Tondeur**, présentée par M. Joseph Pérès.

On montre que pour toute variété riemannienne, le fibré des vecteurs covariants admet une structure presque kählérienne naturelle. Étude de cette structure.

1. Soit V une variété différentiable de dimension $n$ et $T^*(V)$ le fibré des vecteurs covariants de V. Désignons par $p : T^*(V) \to V$ la projection qui fait correspondre au dual $T^*_x$ de l'espace vectoriel tangent $T_x$ le point $x \in V$ et à tout vecteur covariant son origine. Considérons un point $z \in T^*(V)$ avec $p(z) = x \in V$. Une carte locale $(U_\iota, \varphi_\iota)$ au voisinage U de $x \in V$, $\varphi_\iota(x) = (x^1, \ldots, x^n) \in \mathbf{R}^n$, induit une carte locale de $T^*(V)$ au voisinage $p^{-1}(U)$ de $z \in T^*(V)$, ayant comme but un ouvert de $\mathbf{R}^{2n}$. Le point $z$ est représenté par $(x^1, \ldots, x^n; y_1, \ldots, y_n) \in \mathbf{R}^{2n}$.

2. Considérons la 2-forme sur $\mathbf{R}^{2n}$ définie par

$$(1)\qquad dx^\alpha \wedge dy_\alpha \qquad (\alpha = 1, \ldots, n).$$

Introduisons une connexion linéaire symétrique auxiliaire sur la variété V, et soient $\Gamma^\gamma_{\alpha\beta}$ les coefficients de cette connexion relativement aux coordonnées locales choisies. De la relation

$$\nabla y_\alpha = dy_\alpha - \Gamma^\gamma_{\alpha\beta} y_\gamma \, dx^\beta,$$

on obtient

$$(2)\qquad dx^\alpha \wedge dy_\alpha = dx^\alpha \wedge \nabla y_\alpha,$$

en observant que $\Gamma^\gamma_{\alpha\beta} = \Gamma^\gamma_{\beta\alpha}$. Cette expression montre que (1) peut aussi être défini par le deuxième membre, qui lui a un sens invariant. On voit donc que (1) définit bien une *2-forme* F *sur* $T^*(V)$. On obtient pour les composantes de F relativement à la base de $\otimes^2 \mathbf{R}^{2n}$ déduite de la base $(dx^1, \ldots, dx^n; dy_1, \ldots, dy_n)$ de $\mathbf{R}^{2n}$ :

$$(3)\qquad (F_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & E_n \\ -E_n & 0 \end{pmatrix} \qquad (i, j = 1, \ldots, 2n),$$

où $E_n$ signifie la matrice unité de degré $n$. La forme F est donc de rang $2n$, et, ayant des composantes indépendantes du point $(x^1, \ldots, x^n; y_1, \ldots, y_n)$, elle est fermée. F définit donc sur $T^*(V)$ une structure de *variété symplectique*. Cette structure joue un rôle fondamental dans la théorie des équations différentielles du type de Hamilton-Jacobi et dans la théorie des transformations canoniques [1].

3. Supposons V munie d'une structure de variété riemannienne définie par le tenseur fondamental $g$. Dans les coordonnées locales choisies de $T^*(V)$ nous posons

$$(4)\qquad G = g_{\alpha\beta} \, dx^\alpha dx^\beta + g^{\lambda\mu} \nabla y_\lambda \nabla y_\mu,$$

où la dérivée covariante est entendue au sens de la connexion riemannienne associée à $g$ et où $g^{\lambda\mu}g_{\mu\beta} = \delta^{\lambda}_{\beta}$. On définit ainsi un tenseur covariant symétrique d'ordre 2 sur T* (V). La base $dx^1, \ldots, dx^n; \nabla y_1, \ldots, \nabla y_n$ de $\mathbf{R}^{2n}$ définit une base de $\otimes^2 \mathbf{R}^{2n}$, relativement à laquelle G a les composantes

$$(5) \qquad (G_{ij}) = \begin{pmatrix} g & 0 \\ 0 & g^{-1} \end{pmatrix},$$

où $g$, $g^{-1}$ désignent respectivement les matrices $g_{\alpha\beta}$, $g^{\alpha\beta}$. On voit que la forme quadratique associée à G est définie positive.

4. L'expression (2), $\nabla$ désignant maintenant l'opérateur de différentiation covariante relativement à la connexion riemannienne de $g$, montre que les composantes de F pour la base introduite au n° 3 sont encore données par (3). A l'aide de (3) et (5) on vérifie que F et la métrique G satisfont à la condition

$$F_{ik} F_{jl} G^{kl} = G_{ij},$$

la forme F est donc *échangeable avec* G [dans la terminologie de A. Lichnerowicz ([2])]. F et G définissent ainsi une structure presque hermitienne sur T* (V). La forme F étant fermée, cette structure est *presque kählérienne. Elle est canoniquement associée à la structure riemannienne de la variété* V.

De plus, on voit que cette structure est pseudokählérienne si et seulement si la forme F est à dérivée covariante nulle dans la connexion riemannienne associée à la métrique G. Ceci est particulièrement le cas si le tenseur de courbure de la métrique $g$ sur V est nul.

5. Considérons un difféomorphisme $\varphi$ de V et l'application prolongée à T* (V) (l'application « cotangente »), qui est un difféomorphisme $\varphi^*$ de T* (V). Si $\varphi$ est une isométrie de V, on montre que $\varphi^*$ est un automorphisme de la structure presque kählérienne de T* (V).

(*) Séance du 8 janvier 1962.

([1]) M. Breuer, *Bonner Math. Schriften*, Bonn, n° 7, 1958; H. H. Keller et Ph. Tondeur, *Zur Theorie der kanonischen Transformationen*, à paraître dans les *Rend. Circ. Mat. Palermo*.

([2]) A. Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, p. 210.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Sur la description analogique d'une classe de systèmes physiques et son application au calcul des ossatures hyperstatiques.* Note (*) de M. **Pierre Alais**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous nous proposons ici d'exposer, à partir de considérations énergétiques, un problème mathématique qu'offrent communément certains systèmes physiques linéaires, et de présenter une méthode analogique permettant sa résolution à l'aide d'un réseau de conductances positives et négatives, construit systématiquement en calquant le système envisagé, et convenablement alimenté.

1.1. Considérons un système physique tel qu'on puisse définir son état par $n$ variables de position $\varphi_i$, inconnues du problème (c'est-à-dire par un point évoluant dans un espace vectoriel $S_n$ à $n$ dimensions), et introduire corrélativement $n$ variables de tension $A_i$ par les relations constitutives

$$A_i = A_{ij}\varphi_j, \tag{1}$$

les $A_{ij}$ étant des constantes, de matrice nécessairement symétrique, caractéristiques connues du système étudié; l'énergie absorbée par le système, de l'extérieur, admet pour différentielle $dW = A_i\, d\varphi_i$ et vérifie, comptée à partir de l'état zéro, la relation

$$2W = A_{ij}\varphi_i\varphi_j. \tag{1'}$$

1.2. Le problème qui nous intéresse se pose lorsque les variables $\varphi_i$, de par la nature du système, ne sont pas indépendantes et vérifient $p$ $(p<n)$ relations linéaires homogènes (2), en sorte que le point représentatif du système ne peut évoluer que dans un sous-espace $S_{n-p}$ à $n-p$ dimensions (le système pourrait donc être décrit à l'aide de $n-p$ nouvelles variables $\psi_l$, indépendantes mais moins naturelles que les $\varphi_i$, l'énergie s'écrivant dans ce nouveau langage selon une forme quadratique $D_{lk}\,\psi_l\,\psi_k$ nécessairement définie positive).

1.3. De ce fait, la formulation de $dW$ dans le langage $(\psi_l)$ est indéterminée, et, pour rendre compte de l'action des systèmes extérieurs sur le système étudié, nous avons une infinité de possibilités d'écrire la différentielle de l'énergie qu'ils sont susceptibles de lui apporter dans un déplacement $(d\varphi_i)$ compatible avec la dépendance des $(\varphi_i)$, sous la forme

$$dW = B_i\, d\varphi_i. \tag{3}$$

Les $A_i$ demeurent donc inconnus.

1.4. Toutefois, cette indétermination disparaît dans le langage $(\psi_l)$, en ce sens que tous les vecteurs $(B_i)$ possibles se projettent selon le

gradient $(E_l)$ de W dans le sous-espace $S_{n-p}$. Les trois données (1) ou (1'), (2) et (3) conduisent alors nécessairement à un système $D_{lk}\,\psi_k = E_l$ à déterminant non nul; elles posent donc correctement le problème.

2. La description analogique suivante, qui exclut toute opération analytique de résolution et surtout de formulation du problème posé, semble particulièrement avantageuse.

2.1. En identifiant les $\varphi_i$ aux potentiels de $n$ nœuds électriques $N_i$, on peut construire sur ces nœuds un réseau (I) dont la dissipation Q s'identifie à 2 W. La symétrie des $A_{ij}$ permettant d'écrire (1') sous la forme

$$2\,W = -\sum_{i<j} A_{ij}(\varphi_i - \varphi_j)^2 + \left(\sum_j A_{ij}\right)_i \varphi_i^2 = Q,$$

le réseau (I) se réduit aux conductances $C_{ij} = -A_{ij}$ reliant $N_i$ à $N_j$ et $C_i = \sum_j A_{ij}$ reliant $N_i$ à la masse.

2.2. Les relations de dépendance linéaire sont imposées par un réseau (II) non dissipatif, superposé au précédent, et construit selon la méthode exposée dans une Note précédente [1] sur un cas particulier qui se généralise immédiatement.

2.3. La collection $(I_i)$ des intensités injectées aux nœuds $N_i$, du fait de la relation

$$dQ = I_i\, d\varphi_i + \varphi_i\, dI_i = 2\, I_i\, d\varphi_i,$$

obtenue en tenant compte de la symétrie de la matrice traduite par le réseau (I) seul dissipatif, doit s'identifier à l'une des collections $(B_i)$ possibles; cette indétermination dans le choix des intensités $(I_i)$ à injecter n'affecte pas la solution $(\varphi_i)$.

3. L'étude des structures hyperstatiques, dans le cadre de la Résistance des matériaux, relève de l'analogie précédente dans une première phase où l'on ne s'intéresse qu'aux déplacements et rotations des nœuds de l'ossature, dans la mesure où ces déformations dépendent linéairement des charges appliquées P qui les provoquent : on peut, en effet, du fait de cette linéarité, d'une part remplacer un système quelconque P de charges extérieures par un système P' de forces et de couples attaquant directement les nœuds et provoquant les mêmes déplacements et rotations de ceux-ci, repérés par $n$ variables adéquates $\varphi_i$, et d'autre part exprimer conformément à (1') l'énergie élastique W emmagasinée par la structure soumise au système P', les $A_{ij}$ étant des coefficients de rigidité attachés à chaque élément de l'ossature dont ils traduisent entièrement le rôle élastique. En particulier, si l'on ne retient que la flexion et la torsion pour un élément de ligne moyenne rectiligne AB, son comportement ne relève que des rotations $\boldsymbol{\varphi}_a$ et $\boldsymbol{\varphi}_b$ des extrémités A et B et de la rotation globale $\boldsymbol{\varphi}_c = \mathbf{AB} \wedge (\delta\mathbf{B} - \delta\mathbf{A})/AB^2$, en sorte que lui sont associées trois

variables en statique plane, neuf en statique tridimensionnelle, et autant de nœuds électriques dans les analogies correspondantes. Les $C_i$ disparaissent alors; par exemple, les propriétés d'une barre rectiligne quelconque dans une ossature plane sont entièrement traduites dans l'analogie par un triangle de conductances.

Les relations de dépendance linéaire (2) sont celles qu'impose la nature géométrique de la structure; elles expriment la fermeture des différentes mailles lors des déplacements des nœuds et sont automatiquement satisfaites par la structure appropriée du réseau (II) ([1]). Le système P′ équivalent aux charges extérieures intervient par une des formes de la différentielle $dW = B_i d\varphi_i$ de l'énergie qu'il peut apporter à l'ossature.

4. Les conductances négatives étant d'une réalisation difficile, on a utilisé des conductances imaginaires pures positives et négatives, c'est-à-dire des capacités et des selfs aussi parfaites que possible. L'emploi à 30 000 Hz d'une gamme de capacités de l'ordre de $10^3$ à $10^4$ pF et des selfs correspondantes associées sur des barettes figuratives des éléments de la structure permet d'obtenir une précision de 1 % sur le calcul d'ossatures planes, dans des conditions expérimentales qui rendent l'utilisation industrielle de tels réseaux parfaitement possible; l'étude de structures tridimensionnelles est en cours. La similitude entre l'assemblage du modèle analogique et celui de la construction étudiée, l'absence totale d'opérations analytiques à tous les stades de l'expérimentation, la possibilité de modifier instantanément et sans réglage particulier les caractéristiques élastiques de chaque élément du système par simple substitution de barettes constituent des avantages certains du procédé sur les méthodes usuelles de formulation et de résolution numérique de problèmes souvent très complexes.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1104.

(*Laboratoire de Mécanique physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *La loi de plusieurs fonctions de Fisher simultanées.* Note (*) de M. **Giorgio Dall'Aglio**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Dans une Communication à la 32e Session de l'Institut international de Statistique (Tokio, 1960) D. Dugué a mis en évidence la nécessité d'étudier la distribution de la valeur maximale de plusieurs indices F de Fisher obtenus dans la même expérience en divisant différentes variances par la variance résiduelle. Dans cette Note on étudie la distribution simultanée des $F_i$ : on obtient d'abord la fonction de densité, on calcule les moments, et finalement on montre que la régression est linéaire.

Soient $s_1^2, s_2^2, \ldots, s_k^2$, $S^2$ les sommes des carrés indépendantes obtenues en décomposant la somme des carrés des écarts à la moyenne générale, $S^2$ étant la somme des carrés résiduelle soient $n_1, n_2, \ldots, n_k$, $N$ ($n_i > 0$, $N > 0$) les nombres de degré de liberté (on posera dans la suite $\Sigma_i\, n_i = n$). Dans les hypothèses habituelles, les $s_i^2$ et $S^2$ suivent des lois du $\chi^2$. Les indices $F_i$ sont donnés par

$$F_i = \frac{N}{n_i}\frac{s_i^2}{S^2} \qquad (i = 1, 2, \ldots, k).$$

La fonction de répartition de la variable aléatoire à $k$ dimensions $(F_1, F_2, \ldots, F_k)$ est donnée alors par

$$\Phi(F_1, F_2, \ldots, F_k) = \frac{1}{2^{\frac{N+n}{2}-k-1}\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n_1}{2}\right)\ldots\Gamma\left(\frac{n_k}{2}\right)} \times \int_E e^{-\frac{1}{2}(S^2+\Sigma s_i^2)} S^{N-1} s_1^{n_1-1}\ldots s_k^{n_k-1}\, ds_1 \ldots ds_k\, dS,$$

où l'ensemble E est défini par les inégalités

$$s_i \geqq 0, \qquad S \geqq 0, \qquad \frac{s_i^2}{S^2} < \frac{n_i}{N} F_i.$$

Moyennant le changement de variables $s_i = S\sqrt{(n_i/N)\, y_i}$, on obtient

$$\Phi(F_1, F_2, \ldots, F_k) = \frac{n_1^{\frac{n_1}{2}}\ldots n_k^{\frac{n_k}{2}} N^{\frac{N}{2}} \Gamma\left(\frac{N+n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n_1}{2}\right)\ldots\Gamma\left(\frac{n_k}{2}\right)} \int_0^{F_1}\ldots\int_0^{F_k} \frac{y_1^{\frac{n_1}{2}-1}\ldots y_k^{\frac{n_k}{2}-1}}{(N+n_1 y_1+\ldots+n_k y_k)^{\frac{N+n}{2}}}\, dy_1 \ldots dy_k.$$

Donc *la fonction de densité de la variable aléatoire* $(F_1, F_2, \ldots, F_k)$ *est*

$$(1) \qquad \varphi(F_1, F_2, \ldots, F_k) = \frac{n_1^{\frac{n_1}{2}}\ldots n_k^{\frac{n_k}{2}} N^{\frac{N}{2}} \Gamma\left(\frac{N+n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n_1}{2}\right)\ldots\Gamma\left(\frac{n_k}{2}\right)} \frac{F_1^{\frac{n_1}{2}-1}\ldots F_k^{\frac{n_k}{2}-1}}{(N+n_1F_1+\ldots+n_kF_k)^{\frac{N+n}{2}}}$$

pour $F_1 \geqq 0, \ldots, F_k \geqq 0$ (nulle ailleurs).

Les moments sont donnés par

$$M_{r_1,\ldots,r_k}=\frac{n_1^{\frac{n_1}{2}}\ldots n_k^{\frac{n_k}{2}}N^{\frac{N}{2}}\Gamma\left(\frac{N+n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1}{2}\right)\ldots\Gamma\left(\frac{n_k}{2}\right)\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}\int_0^\infty\ldots\int_0^\infty\frac{F_1^{\frac{n_1}{2}+r_1-1}\ldots F_k^{\frac{n_k}{2}+r_k-1}}{(N+n_1F_1+\ldots+n_kF_k)^{\frac{N+n}{2}}}dF_1\ldots dF_k.$$

On voit tout de suite que, pour que le moment $M_{r_1,r_2,\ldots,r_k}$ existe, il faut et il suffit qu'on ait $\Sigma_i\, r_i < N/2$. Dans ce cas, moyennant le changement de variables

$$(2)\qquad F_i=\frac{N}{n_i}\,\frac{y_i}{1-\Sigma y_i},$$

on obtient

$$M_{r_1,\ldots,r_k}=\frac{N^{\Sigma r_i}}{n_1^{r_1}\ldots n_k^{r_k}}\,\frac{\Gamma\left(\frac{N+n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1}{2}\right)\ldots\Gamma\left(\frac{n_k}{2}\right)\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}\,B\left(\frac{n_1}{2}+r_1,\ldots,\frac{n_k}{2}+r_k,\frac{N}{2}-\Sigma r_i\right)$$

$$=\frac{N^{\Sigma r_i}}{n_1^{r_1}\ldots n_k^{r_k}}\,\frac{\Gamma\left(\frac{n_1}{2}+r_1\right)\ldots\Gamma\left(\frac{n_k}{2}+r_k\right)\Gamma\left(\frac{N}{2}-\Sigma r_i\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1}{2}\right)\ldots\Gamma\left(\frac{n_k}{2}\right)\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}.$$

On trouve en particulier (si $N > 4$) :

$$\rho_{F_iF_j}=\sqrt{\frac{n_in_j}{(N+n_i-2)(N+n_j-2)}}.$$

On peut remarquer en outre que le changement de variables (2) fait passer de la variable aléatoire $(F_1, \ldots, F_k)$ à une variable aléatoire du type bêta.

Étudions maintenant la régression. La fonction de régression de $F_1$ sur les autres variables est donnée par

$$E(F_1\,|\,F_2,\ldots,F_k)=\int_0^\infty\frac{\varphi(F_1,F_2,\ldots,F_k)}{\varphi_{2,3,\ldots,k}(F_2,\ldots F_k)}F_1\,dF_1$$
$$=\frac{1}{N+n-n_1-2}(N+n_2F_2+\ldots+n_kF_k).$$

Donc *la variable aléatoire* $(F_1, \ldots, F_k)$ *est à régression linéaire.*

(*) Séance du 4 décembre 1961.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE — *Sur quelques points de la théorie de la régression linéaire multiple et des plans d'expérience* (¹). Note (*) de M[lle] **Jeanine Ulmo**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Après avoir étudié la dépendance entre les résultats des tests de deux sous-hypothèses linéaires, on propose une définition des équations d'analyse de la variance, dont on déduit les caractéristiques essentielles de ces équations. On termine par des considérations sur les hypothèses qu'on teste effectivement par rapport aux hypothèses à tester dans les plans d'expérience.

Test de plusieurs sous-hypothèses. — Les résultats des tests de deux sous-hypothèses $H_1$ et $H_2$ effectués sur les mêmes observations ne sont en général pas indépendants en probabilité (i. e. p.) même si le modèle de base est « orthogonal » (orth.) par rapport à $H_1$ et $H_2$ [i. e. si les hypothèses (hyp.) images de $H_1$ et $H_2$ portent sur deux composantes orth. de $E(\vec{y})$] et si ces hyp. sont réalisées.

Soit, en effet,

$$F_1 = \frac{\nu_0}{\nu_1}\frac{\chi_1^2}{\chi_0^2} \quad \text{et} \quad F_2 = \frac{\nu_0}{\nu_2}\frac{\chi_2^2}{\chi_0^2}, \quad \text{où} \quad \nu_1,\ \nu_2 \quad \text{et} \quad \nu_0 \geqq 5$$

sont les degrés de liberté de $\chi_1^2$, $\chi_2^2$ et de $\chi_0^2$ i. e. p. de $\chi_1^2$ et $\chi_2^2$ tandis que $\operatorname{cov}(\chi_1^2\chi_2^2) = 2\,C$. On trouve [(²), section II] que

$$\rho(F_1, F_2) = \left[1 + \frac{C(\nu_0 - 2)}{\nu_1\nu_2}\right]\frac{1}{\sqrt{1+\dfrac{\nu_0-2}{\nu_1}}\sqrt{1+\dfrac{\nu_0-2}{\nu_2}}}.$$

Si $\chi_1^2$ et $\chi_2^2$ sont i. e. p., i. e. si $H_1$ et $H_2$ sont orth., $C = 0$ et $\rho$ est positif et d'autant plus grand que $\nu_0/\nu_1$ et $\nu_0/\nu_2$ sont plus petits.

Par contre, si dans le cas où $H_1$ et $H_2$ sont orth., on procède successivement au test de $H_1$, puis si $H_1$ est acceptable, au test de $H_2$ dans le modèle obtenu en supposant $H_1$ réalisée, les résultats des deux tests sont i. e. p. si $H_1$ est vraie. En effet,

$$F_1 = \frac{\nu_0}{\nu_1}\frac{\chi_1^2}{\chi_0^2} \quad \text{et} \quad G_{1/2} = \frac{\nu_0+\nu_1}{\nu_2}\frac{\chi_2'^2}{\chi_0^2+\chi_1^2}$$

sont i. e. p. si $\chi_0^2$, $\chi_1^2$ et $\chi_2'^2$ le sont, puisque $\varphi_1 = \chi_1^2/\chi_0^2$ et $S_1 = \chi_0^2 + \chi_1^2$ sont deux variances i. e. p. Si $H_1$ n'est pas vraie, les résultats des deux tests sont corrélés puisque $S_1' = \chi_0^2 + \chi_1'^2$ et $\varphi_1' = \chi_1'^2/\chi_0^2$ le sont.

Équation d'analyse de la variance (E. A. V.). — Nous la définirons comme une équation qui exprime que le carré scalaire de $\vec{z} \in R^n$ avec $\vec{z} \simeq N(\vec{Z}, \sigma^2 I_r)$ est égal à la somme des carrés scalaires de ses $k$ composantes sur $k$ sous-espaces deux à deux orth. de $R^n$ dont la somme est $E^r$ lieu de $\vec{z}$. La forme générale d'une E. A. V. est donc :

$$\vec{z}^2 = \vec{z}_1^2 + \vec{z}_2^2 + \ldots + \vec{z}_k^2, \tag{1}$$

avec

(a) $\vec{z} = \vec{z}_1 + \vec{z}_2 + \ldots + \vec{z}_k$ et $\vec{z} \simeq N(\vec{N}, \sigma^2 I_r)$,

(b) $\vec{z}_i \in E_i^{r_i}$ $(i = 1, 2, \ldots, k)$ et $r_1 + r_2 + \ldots + r_k = r$.

Les conditions (a) et (b) qui entraînent que $E_1, E_2, \ldots, E_k$ sont supplémentaires dans $E^r$ suffisent pour que (1) soit une E. A. .V Elles entraînent de ce fait $\vec{z}_i \simeq N(\vec{Z}_i, \sigma^2 I_{r_i})$, donc $\vec{z}_i^2 = \sigma^2 \chi_{r_i}'^2$, et l'i. e. p. des $\vec{z}_i$ ou des $\vec{z}_i^2$.

*Forme analytique d'une E. A. V.* — Une E. A. V. relative à $\vec{y} = N(\vec{Y}, \sigma^2 I_n)$ est alors de la forme

(2) $$Q = Q_1 + Q_2 + \ldots + Q_k,$$

où Q et les $Q_i$ sont des formes quadratiques (f. q.) non nécessairement homogènes de $\vec{y}$ dont les rangs $r, r_1, \ldots, r_k$ sont tels que $r = r_1 + r_2 + \ldots + r_k$ et les matrices A et $A_i$ sont des matrices de proj. orth., i. e. des matrices dont les valeurs caractéristiques (v. c.) non nulles sont égales à 1.

En effet, $\overrightarrow{z - Z} \simeq N(0, \sigma^2 I_r)$ est la proj. orth. de $\overrightarrow{y - Y}$ sur $E^r$ et $\overrightarrow{z_i - Z}$ est la proj. orth. de $\overrightarrow{y - Y}$ sur $E^{r_i}$. On a donc $\vec{z} = A\vec{y} + \vec{z}_0$ et $\vec{z}_i = A_i \vec{y} + \vec{z}_{i0}$ où A et les $A_i$ sont des matrices de proj. orth. de rangs $r$ et $r_i$; les matrices de Q et des $Q_i$ sont alors $A'A = A$ et $A_i'A_i = A_i$.

Les conditions nécessaires (a) : $r = r_1 + r_2 + \ldots + r_k$ et (b) : la matrice de Q est une matrice de proj. orth. i. e. a $r$ v. c. non nulles et égales à 1 suffisent pour que l'équation (2) entre f. q. de $\vec{y} = N(\vec{Y}, \sigma^2 I_n)$ soit une E. A. V. On a alors $Q = \sigma^2 \chi_r'^2$, $Q_i = \sigma^2 \chi_{r_i}'^2$ et les $Q_i$ sont deux à deux i. e. p. Cet énoncé généralise le théorème de Cochran.

Soit, en effet, $f$ et $f_i$ les opérations linéaires associées aux matrices de Q et des $Q_i$. (a) entraîne que les $E^{r_i} = f_i(R^n)$, sont complémentaires dans $E^r = f(R^n)$. (b) entraîne alors l'orth. des $E^{r_i}$ [*cf.* (2), III].

Réciproquement [*cf.* (2), III], toute f. q. de $\vec{y} = N(\vec{Y}, \sigma^2 I_n)$ distribuée comme $\sigma^2 \chi_r'^2$ a $r$ v. c. non nulles et égales à 1, i. e. est le carré scalaire de la proj. orth. de $\overrightarrow{y - y_0}$ sur un sous-espace à $r$ dimensions de $R^n$.

Les conditions (a) $r = r_1 + r_2 + \ldots + r_k$ et (b') $Q = \sigma^2 \chi_r'^2$ sont donc nécessaires et suffisantes pour que l'équation (2) soit une E. A. V., i. e. pour que les $Q_i$ soient i. e. p. et distribuées comme $\sigma^2 \chi_r'^2$, et tous les $Q_i/\sigma^2$ ne seront des $\chi^2$ centrés que si $Q^2/\sigma^2$ est un $\chi^2$ centré.

Hypothèses a tester et hypothèses qu'on teste dans les plans d'expérience. — La matrice X du modèle de régression utilisé est généralement singulière de sorte que la réalisation de l'hypothèse image $\mathcal{H}$ portant sur $\vec{Y} = X\vec{\beta} = E(\vec{y})$ qu'on teste effectivement, n'implique pas nécessairement la réalisation de l'hyp. H portant sur $\vec{\beta}$ qu'on désire tester. Aussi nous sommes-nous attachée à caractériser les sous-hyp. équivalentes

à leurs images ou hyp. de plein ordre (h. p. o.) caractérisées par un ordre $\nu$ égal à leur « ordre effectif » $\nu'$ ou ordre de leur image [l'ordre d'une hyp. est le nombre de relations linéaires (lin.) indépendantes entre elles et indép. de celles auxquelles elles satisfont déjà, qu'elle impose aux coordonnées du vecteur sur lequel elle porte] et à donner une méthode permettant de déterminer $\nu' \leq \text{Min}(\nu, r)$ et une h. p. o équivalente à $\mathcal{H}$.

H étant mise sous la forme $H(\overrightarrow{\beta - \theta_0}) = 0$ où H est une matrice $(t, p)$ de rang $\nu$ et $\vec{\theta}_0 \in R^p$ est donné, on montre [*cf.* (²), IV] que les *h. p. o. sont les hyp. pour lesquelles* $X\vec{\beta} = 0$ *entraîne* $H\vec{\beta} = 0$. Leurs matrices sont alors de la forme $H = AX$ où A est une matrice $(t, n)$ quelconque.

D'une façon générale [*cf.* (²), IV] $\nu'$ *est égal au nombre des lignes linéairement indép. de* H *qui sont des fonctions lin. de* X : $\nu'$ *est donc égal au nombre des fonctions estimables (f. e.) de* $\vec{\beta}$ *lin. indép. sur lesquelles porte* H *et les h. p. o. sont les hyp. qui ne portent que sur des formes lin.* $\varphi_j = h'_j \vec{\beta}$ $(h'_j$ *est la* $j^{\text{ème}}$ *ligne de* H) *de* $\vec{\beta}$ *qui sont estimables. On obtient une h. p. o. équivalente à l'image* $\mathcal{H}$ *de* H *en ne conservant que celles des formes lin.* $\varphi_j$ *qui sont estimables.* Si H n'est pas h. p. o. les autres formes linéaires $\varphi_j$ définissent une hyp. « fictive ». [i. e. qui n'impose rien à $E(\vec{y})$].

Pour analyser les résultats d'un plan d'expérience, on impose généralement à $\vec{\beta}$ d'appartenir à un sous-espace $B^r$ complémentaire de $f^{-1}(0)$ i. e. de satisfaire à une hyp. fictive homogène d'ordre $p-r$ soit $F\vec{\beta} = 0$, où F est de rang $p-r$ et n'aaucune ligne fonction lin. de X. On tester alors l'hyp. H' « induite par H » sur $B^r$ i. e. l'hyp. imposée par H à la composante $\vec{\beta}'$ de $\vec{\beta}$ dans la décomposition de $R^p$ suivant $B^r$ et $f^{-1}(0)$, dont on montre aisément qu'elle est équivalente à $\mathcal{H}$. Les h. p. o. sont donc les hyp. qui sont équivalentes à leurs hyp. induites sur un $B^r$ et elles sont « inductives » sur tout $B^r$ (l'hyp. H' induite par une h. p. o. H peut être définie par les mêmes éléments H et $\vec{\theta}_0$ que H).

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(¹) Cette Note fait suite à une Note précédente (³) dont nous utiliserons les notations.

(²) J. ULMO, *Contribution à l'étude de la régression linéaire et des plans d'expérience* (*Colloque international sur le plan d'expérience*, C. N. R. S., Paris, 1961).

(³) J. ULMO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 61.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le mouvement d'un fluide visqueux dans un tube élastique.* Note (*) de M. **Lazare Dragoş**, transmise par M. Henri Villat.

Certains problèmes d'Hémodynamique conduisent à l'étude du mouvement d'un fluide visqueux incompressible, de densité égale à l'unité, dans un tube élastique, circulaire, d'axe Oz, qui est supposé suffisamment long d'un côté. Le problème mathématique correspondant revient à intégrer les équations de Navier-Stokes, écrites en coordonnées cylindriques,

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial v_r}{\partial t} = -\dfrac{\partial p}{\partial r} + \nu\left(\dfrac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial v_r}{\partial r} + \dfrac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} - \dfrac{v_r}{r^2}\right), \\ \dfrac{\partial v_z}{\partial t} = -\dfrac{\partial p}{\partial z} + \nu\left(\dfrac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial v_z}{\partial r} + \dfrac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right) \end{cases}$$

et l'équation de continuité

$$(1')\qquad \frac{1}{r}\frac{\partial (r v_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$$

avec les conditions suivantes, à l'entrée du tube,

$$(2)\qquad -p + 2\nu\frac{\partial v_z}{\partial z} = \sigma(r, t) = a(1 - \cos\omega t), \qquad \nu\left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r}\right) = 0 \qquad \text{pour}\quad z = 0,$$

où $a$ et $\omega$ sont des constantes. L'écoulement est supposé à symétrie axiale.

Sur la surface latérale on admet que l'écoulement fluide se raccorde au mouvement du tube élastique, en sorte que si $u_r$, $u_z$ sont les composantes du déplacement du tube (supposé homogène et isotrope), on ait les conditions

$$(3)\qquad \begin{cases} v_r = \dfrac{\partial u_r}{\partial t}, \qquad v_z = \dfrac{\partial u_z}{\partial t}, \\ -p + 2\nu\dfrac{\partial v_r}{\partial t} = \sigma_{rr} \qquad \text{pour}\quad r = \mathrm{R} + u_r(\mathrm{R}, z, t) = \mathrm{R}^*(z, t) \qquad z > 0; \end{cases}$$

où $\lambda$ et $\mu$ sont les constantes élastiques du tube et

$$\sigma_{rr} = \lambda\theta + 2\mu\frac{\partial u_r}{\partial r}, \qquad \theta = \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \frac{\partial u_z}{\partial z}.$$

Les conditions initiales du mouvement du fluide sont prises sous la forme générale

$$(4)\qquad v_k(r, z, 0_+) = f(r, z), \qquad v_z(r, z, 0_+) = g(r, z).$$

On suppose également

$$(5)\qquad \lim_{t\to\infty}(v_r, v_z) = \text{fini} \qquad \lim_{z\to\infty}(v_r, v_z) = 0.$$

*Oscillations élastiques du tube.* — Le tube étant d'épaisseur finie, les équations dynamiques de Navier s'écrivent dans le cas à symétrie axiale :

$$(6)\quad \begin{cases} \rho\dfrac{\partial^2 u_r}{\partial t^2} = (\lambda+2\mu)\left(\dfrac{\partial^2 u_r}{\partial r^2}+\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial u_r}{\partial r}-\dfrac{u_r}{r^2}\right)+(\lambda+\mu)\dfrac{\partial^2 u_z}{\partial r\,\partial z}+\mu\dfrac{\partial^2 u_r}{\partial z^2}, \\ \rho\dfrac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = (\lambda+2\mu)\dfrac{\partial^2 u_z}{\partial z^2}+(\lambda+\mu)\left(\dfrac{\partial^2 u_r}{\partial r\,\partial z}+\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial u_r}{\partial z}\right)+\mu\left(\dfrac{\partial^2 u_z}{\partial r^2}+\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial u_z}{\partial r}\right). \end{cases}$$

Le système (6) admet la solution périodique en $z$ et $t$ :

$$(7)\qquad u_r = \frac{A}{r}e^{i\alpha(z-c't)},\qquad u_z = B\,e^{i\alpha(z-c''t)}.$$

A et B étant des constantes arbitraires; ici $c'$ et $c''$ sont les vitesses de propagations des ondes élastiques transversales et longitudinales :

$$(8)\qquad c' = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}},\qquad c'' = \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}}.$$

*Résolution du système* (1), (1′). — En utilisant la solution (7), les conditions de raccordement sur la surface latérale sont déterminées et l'on peut intégrer le système (1), (1′) avec les conditions (2), (3), (4), (5). Dans cette Note nous allons considérer que les conditions de raccordement sont satisfaites pour le milieu non déformé ($r = R$). En admettant que $\varphi_r$, $\varphi_z$ satisfassent aux conditions exigées pour l'application de la transformation de Laplace et en posant

$$(9)\quad u(r, z, \beta) = \int_0^\infty v_r(r, z, t)\,e^{-\beta t}\,dt,\qquad w = \int_0^\infty v_z\,e^{-\beta t}\,dt,\qquad P = \int_0^\infty p\,e^{-\beta t}\,dt;$$

$\beta = \gamma + i\eta$, le système (1), (1′) devient

$$(10)\qquad -f(r, z) + \beta u = -\frac{\partial P}{\partial r} + \nu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{u}{r^2}\right),$$

$$(11)\qquad -g(r, z) + \beta w = -\frac{\partial P}{\partial z} + \nu\left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right),$$

$$(12)\qquad \frac{1}{r}\frac{\partial(ru)}{\partial r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

En supposant que $u$, $w$, P satisfont aux conditions de Dirichlet relativement à la variable $r$, dans l'intervalle (0, R), et désignant par $s$ une racine de l'équation transcendante

$$(13)\qquad J_0(Rs) = 0,$$

où $J_0(x)$ est la fonction de Bessel de première espèce, on pose

$$(14)\qquad \bar{u}(s, z, \beta) = \int_0^R r u(r, z, \beta)\,J_1(rs)\,dr,$$

$$(15)\quad \bar{w}(s, z, \beta) = \int_0^R r w(r, z, \beta)\,J_0(rs)\,dr,\qquad \bar{P}(s, z, \beta) = \int_0^R r P(r, z, \beta)\,J_0(rs)\,dr.$$

En multipliant (10) par $r J_1(rs)\,dr$, (11) et (12) par $r J_0(rs)\,dr$ et en intégrant dans l'intervalle (o, R) on obtient, en vertu des conditions de raccordement (3) et de l'équation (13), la solution suivante :

$$
(16)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\tilde{u}(s, z, \beta) = \frac{k}{s} C_1(s, \beta)\, e^{-kz} + C_2(s, \beta)\, e^{-sz} - \frac{1}{s} T(s, z, \beta)\\
&\bar{w}(s, z, \beta) = C_1\, e^{-kz} + C_2\, e^{-sz} + T,\\
&\bar{P}(s, z, \beta) = \frac{\beta}{s} C_2\, e^{-sz} \frac{\nu}{s^2}(k^2 T'_z - T'''_z) + \frac{\nu}{s} F(s, z, \beta),
\end{aligned}
\right.
$$

où

$$
(17)\quad \left\{
\begin{aligned}
&k^2 = s^2 + \frac{\beta}{\nu}, \qquad T(s, z, \beta) = \frac{s\nu}{\beta}\left(\frac{\operatorname{sh} sz}{s} - \frac{\operatorname{sh} \beta z}{\beta}\right) \int [s G(s, z, \beta) + F'_z(s, z, \beta)]\, dz,\\
&G(s, z, \beta) = - Rs\, J_1(Rs)\, w(R, z, \beta) - \frac{1}{\nu} \int_0^R r g(r, z)\, J_0(rs)\, dr,\\
&F(s, z, \beta) = Rs\, J'_1(Rs)\, u(R, z, \beta) - R J_1(Rs) \left.\frac{\partial u}{\partial r}\right|_{r=R}\\
&\qquad + \frac{1}{\nu} R J_1(Rs)\, P(R, z, \beta) - \frac{1}{\nu} \int_0^R r f(r, z)\, J_1(rs)\, dr.
\end{aligned}
\right.
$$

Les fonctions F et G sont connues, compte tenu de (3), (4) et (9).

Les conditions (2) entraînent, en vertu de (9), (14), (15)

$$
(18)\quad \left\{
\begin{aligned}
&- P + 2\nu \frac{d\bar{w}}{dz} = \frac{a R \omega^2}{s \beta (\beta^2 + \omega^2)} J_1(Rs),\\
&- s\bar{w} + \frac{d\tilde{u}}{dz} = - R J_1(Rs)\, w(R, o, \beta) \qquad \text{pour } z = o
\end{aligned}
\right.
$$

d'où, compte tenu de (16), on peut tirer $C_1$ et $C_2$.

En utilisant le théorème d'inversion ([1]) pour les intégrales (15) et (9), nous avons en n'importe quel point de continuité de l'intervalle (o, R) la solution

$$
(19)\quad \left\{
\begin{aligned}
&v_z(r, z, t) = \frac{1}{\pi i R^2} \sum_j \frac{J_0(rs_j)}{[J_1(Rs_j)]^2}\\
&\qquad \times \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} [C_1(s_j, \beta)\, e^{-kz} + C_2(s_j, \beta)\, e^{-s_j z} + T(s_j\, z, \beta)]\, e^{\beta t}\, d\beta,\\
&p(r, z, t) = \frac{1}{\pi i R^2} \sum_j \frac{J_0(rs_j)}{[J_1(Rs_j)]^2}\\
&\qquad \times \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} \left\{\frac{\beta}{s_j} C_2(s_j, \beta)\, e^{-s_j z} - \frac{\nu}{s_j^2}[k^2 T'_z(s_j, z, \beta) - T'''_z] + \frac{\nu}{s_j} F(s_j, z, \beta)\right\} e^{\beta t}\, d\beta.
\end{aligned}
\right.
$$

La sommation est faite pour toutes les racines positives de l'équation (13). L'inconnue $v_r(r, z, t)$ se détermine ensuite à partir de (1′).

Nous avons établi l'unicité de la solution satisfaisant aux conditions (2), (3), (4), (5).

(*) Séance du 4 septembre 1961.

([1]) I. N. SNEDDON, *Fourier Transforms*, New-York, Toronto, London, 1951.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement plan respectant des obstacles circulaires.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Le potentiel complexe est une fonction abélienne de l'affixe, définie par ses singularités et les circulations autour des obstacles.

1. L'étude d'un écoulement respectant $p+1$ obstacles circulaires est importante car elle détermine, par transformation conforme, l'écoulement autour de $p+1$ obstacles pratiquement quelconques et la solution peut être interprétée comme celle d'un problème d'électricité, de magnétisme ou de conductibilité.

2. Un premier prolongement analytique du potentiel complexe $F(z)$ est obtenu par symétrie par rapport à l'un des obstacles circulaires, dit fondamental. Sur chacun des autres obstacles, la symétrie est équivalente à une transformation homographique $z' = \mathcal{C}_j(z)$.

3. Chaque obstacle est une ligne de courant et la partie imaginaire de $F(z)$ varie d'une constante pour la transformation $\mathcal{C}_j(z)$. D'autre part, sa partie réelle varie d'un multiple entier de la circulation autour de l'obstacle. Par conséquent $F(z)$ est une fonction abélienne du groupe kleinéen symétrique défini par les $p$ transformations fondamentales.

4. Réciproquement si $F(z)$ est une fonction abélienne ayant des singularités symétriques par rapport à l'obstacle fondamental et dont la variation autour d'un obstacle est réelle, sa partie imaginaire est constante sur tous les obstacles qui sont lignes de courant d'un écoulement.

5. D'ailleurs $F(z)$ est défini explicitement par ses singularités. Si, par exemple, il existe une source-tourbillon en $z_2$, débitant dans un puits-tourbillon en $z_1$, le centre de l'obstacle fondamental étant pris pour origine et son rayon normalisé à 1 :

$$\begin{aligned} 2\pi F(z) = {} & D\Pi(z, z_0, z_1, z_2) + D\Pi\left(z, z_0, \frac{1}{\bar{z}_1}, \frac{1}{\bar{z}_2}\right) \\ & + iB\Pi\left(z, z_0, z_1, \frac{1}{\bar{z}_1}\right) + iC\Pi\left(z, z_0, z_2, \frac{1}{\bar{z}_2}\right) \\ & + i\Gamma_0\Pi(z, z_0, \infty, 0) + \sum_{j=1}^{p} i\Gamma_j[w_j(z) - w_j(z_0)], \end{aligned}$$

où $\Pi$ est la fonction normale de troisième espèce et $w_j$ l'une des fonctions normales de première espèce. D est le débit de la source en $z_2$, B et C les circulations autour de $z_1$ et $z_2$, $\Gamma_0$ et $\Gamma_j$ les circulations autour de l'obstacle fondamental et de l'obstacle $j$. L'affixe $z_0$ est une référence arbitraire.

6. Le potentiel de l'écoulement le plus général d'intérêt pratique est une superposition de potentiels du type précédent, éventuellement avec confusion d'une source et d'un puits en un doublet, introduisant une fonction de deuxième espèce, ou avec confusion d'une source ou d'un doublet sur l'un des obstacles, avec son symétrique par rapport à cet obstacle.

7. En Mécanique des fluides, les circulations $\Gamma_0$, $\Gamma_j$ sont en général déterminées par $p + 1$ conditions de Joukowski imposant à la dérivée $F_z$ d'être nulle en des points donnés des obstacles. Toutefois certaines de ces conditions peuvent être remplacées par des conditions de symétrie ou de conservation de circulation.

8. La transformation $\mathfrak{T}_j(z)$, de points fixes $e^{\pm\tau_j + i\theta_j}$ et de multiplicateur réel $e^{-2\mu_j}$ $(0 < \mu_j < \tau_j)$ est

$$\mathfrak{T}_j(z) = \frac{\dfrac{\operatorname{sh}(\mu_j - \tau_j)}{\operatorname{sh}\tau_j} z - \dfrac{\operatorname{sh}\mu_j\, e^{i\theta_j}}{\operatorname{sh}\tau_j}}{\dfrac{\operatorname{sh}\mu_j\, e^{-i\theta_j}}{\operatorname{sh}\tau_j} z - \dfrac{\operatorname{sh}(\mu_j + \tau_j)}{\operatorname{sh}\tau_j}}$$

Les $p + 1$ groupes :

$$\mathfrak{T}'(z) = \frac{1}{\overline{\mathfrak{T}}\left(\dfrac{1}{z}\right)}, \qquad \mathfrak{T}^{(j)}(z) = \frac{1}{\overline{\mathfrak{T}}\left[\dfrac{1}{\mathfrak{T}_j(z)}\right]}$$

sont identiques au groupe kleinéen $\mathfrak{T}(z)$ dérivant de $\mathfrak{T}_j(\bar{z})$. Les symétriques de $z$ par rapport aux obstacles sont $1/\bar{z}$ et $1/\overline{\mathfrak{T}}_j(\bar{z})$.

9. Les fonctions abéliennes sont calculables par des séries :

$$\Pi(z, z_0, z_1, z_2) = \sum_{\mathfrak{T}} \ln\left[\frac{z - \mathfrak{T}(z_2)}{z - \mathfrak{T}(z_1)}\,\frac{z_0 - \mathfrak{T}(z_1)}{z_0 - \mathfrak{T}(z_2)}\right],$$

$$w_j(z) - w_j(z_0) = \sum_{\mathfrak{T}} \ln\left[\frac{z - \mathfrak{T}(t'_j)}{z - \mathfrak{T}(t_j)}\,\frac{z_0 - \mathfrak{T}(t_j)}{z_0 - \mathfrak{T}(t'_j)}\right],$$

où $t_j$, $t'_j$ sont les points fixes de la transformation $\mathfrak{T}_j(z)$. La seconde somme n'est étendue qu'aux transformations $\mathfrak{T}$ ne commençant pas par une puissance de $\mathfrak{T}_j$.

10. Les formules des paragraphes 8 et 9 montrent que les conjugués de

$$\Pi\left(\frac{1}{\bar{z}}, z_0, z_1, z_2\right); \qquad w_j\left(\frac{1}{\bar{z}}\right) - w_j(z_0);$$

$$\Pi\left(\frac{1}{\overline{\mathfrak{T}}_j(\bar{z})}, z_0, z_1, z_2\right); \qquad w_j\left[\frac{1}{\overline{\mathfrak{T}}(\bar{z})}\right] - w_j(z_0)$$

sont respectivement :

$$\Pi\left(z, \frac{1}{\bar{z}_0}, \frac{1}{\bar{z}_1}, \frac{1}{\bar{z}_2}\right); \qquad -w_j(z) + w_j\left(\frac{1}{\bar{z}_0}\right);$$

$$\Pi\left(z, \frac{1}{\overline{\mathfrak{T}}_j(\bar{z})}, \frac{1}{\bar{z}_1}, \frac{1}{\bar{z}_2}\right); \qquad -w_j(z) + w_j\left[\frac{1}{\overline{\mathfrak{T}}_j(\bar{z}_0)}\right].$$

Le potentiel F (z) du paragraphe 5 satisfait donc à

$$\overline{F\left(\frac{1}{\bar{z}}\right)} = F(z) + \text{Cte}, \qquad \overline{F\left[\frac{1}{\mathcal{E}_j(\bar{z})}\right]} = F(z) + \text{Cte}$$

et sa partie imaginaire est constante sur les obstacles qui sont lignes de courant. Ceci confirme que F (z) est bien le potentiel d'un écoulement dont les seules singularités en dehors des cercles sont une source-tourbillon et un puits-tourbillon.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale, en présence d'un champ magnétique, des oscillations libres dans un tube en U vertical d'un liquide pesant, visqueux et électroconducteur.* Note (*) de MM. **René Causse**, **Yves Poirier** et **Charles Vivés**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude expérimentale, en présence d'un champ magnétique, des oscillations libres dans un tube en U vertical d'un liquide pesant, visqueux et électroconducteur. On constate que l'élongation relative de la surface libre ne dépend, au moins pratiquement, que du paramètre $(R^2/\nu)\sqrt{g/l}$ et du nombre de Hartmann.

Soit un tube en U, de section circulaire uniforme, à branches verticales, contenant un liquide pesant, visqueux et électroconducteur (mercure). Un champ magnétique uniforme peut être appliqué normalement au plan du tube. Le liquide étant préalablement écarté de sa position d'équilibre, on observe ses oscillations libres en fonction du temps.

Si l'on pose que l'élongation $a$ du ménisque, comptée à partir de la position d'équilibre, est fonction de l'amplitude initiale $a_0$, du temps $t$ évalué depuis le début de la mise en vitesse, du rayon R du tube, de la longueur totale $2l$ occupée par le liquide dans le tube, de l'accélération $g$ de la pesanteur, de l'intensité H du champ magnétique et des constantes physiques du liquide (notations usuelles), un calcul dimensionnel donne, par exemple :

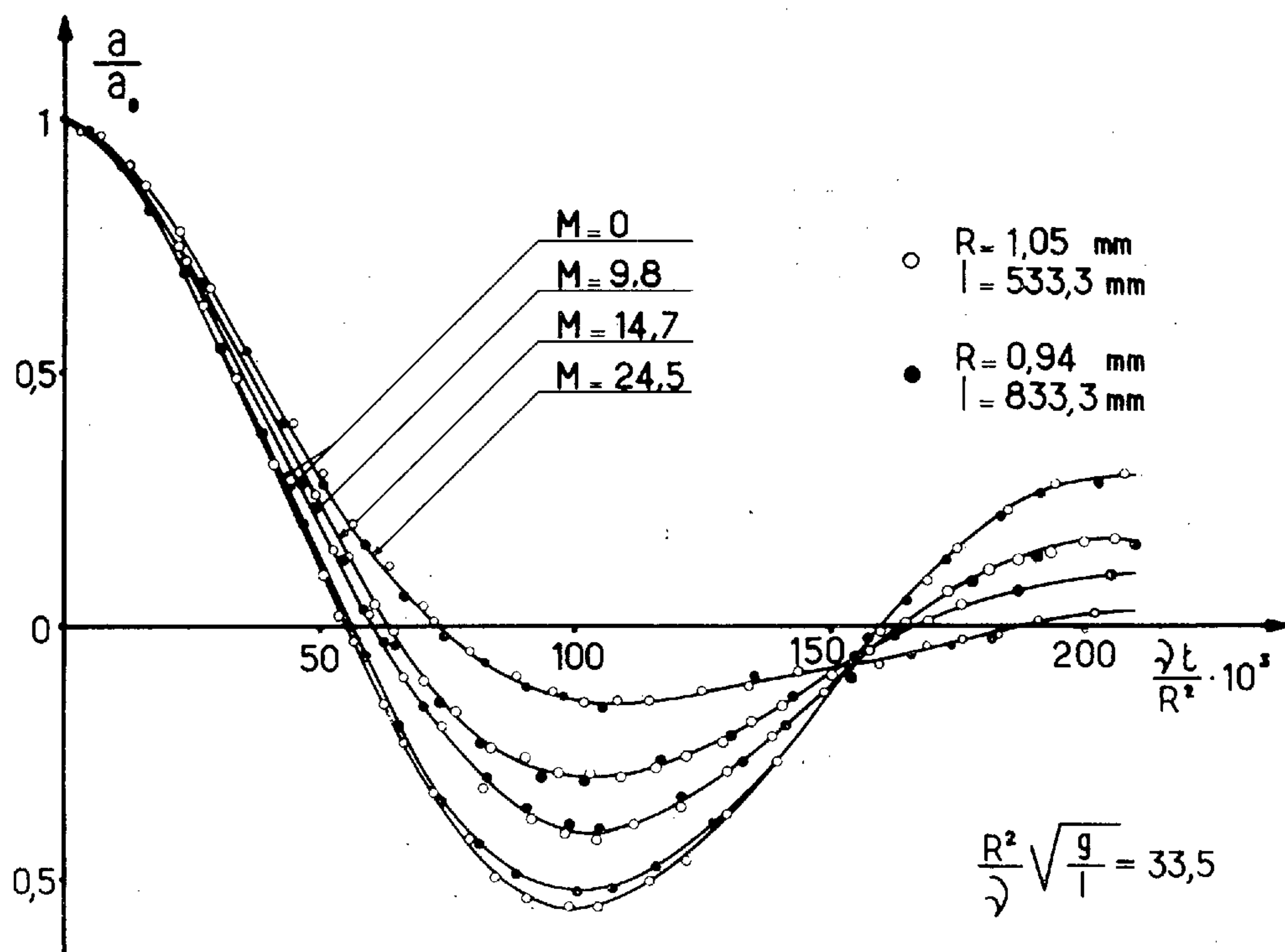
$$\frac{a}{a_0}=f\left[\frac{l}{R},\frac{a_0}{R},\frac{R^3 g}{\nu^2},\frac{\nu t}{R^2},\mu H R\left(\frac{\sigma}{\eta}\right)^{\frac{1}{2}}\right].$$

Lorsque le champ magnétique est nul, le nombre de Hartmann $M=\mu H R(\sigma/\eta)^{1/2}$ doit être supprimé de la relation précédente. Rappelons à ce propos les travaux de J. Valensi et C. Clarion [1], qui ont étudié, dans le cas où il n'existe pas de champ magnétique, les variations de l'amortissement A défini par le rapport de deux élongations maximales successives de même signe dans un fluide visqueux. Ces auteurs ont établi qu'un tel amortissement est indépendant de $a_0$, dans certains cas tout au moins, et qu'il dépend du nombre $(R^2/\nu)\sqrt{g/l}$. Comme ce dernier paramètre n'est autre que la racine carrée du quotient des nombres $R^3 g/\nu^2$ et $l/R$ figurant séparément dans la relation ci-dessus, il semblerait donc que le phénomène considéré dépende du rapport de ces deux nombres et non de leurs valeurs isolément considérées.

Dans le présent travail, nous abordons le cas où le liquide utilisé est électroconducteur et évolue dans le champ magnétique défini plus haut, les tubes étant en verre. A cet effet nous avons construit un électro-aimant linéaire d'un type spécial, de longueur relativement importante (1 m environ), l'épaisseur d'entrefer étant réglable. Le circuit magnétique utilisé est constitué par des tôles à cristaux orientés, ce qui permet d'obtenir,

pour une épaisseur d'entrefer de 10 mm, un champ magnétique dont l'intensité est d'environ 13 000 Oe, uniforme à ± 1,5 % près. Le tube étant placé dans l'entrefer et l'ensemble étant disposé verticalement, on enregistre le mouvement de la colonne oscillante en filmant le déplacement *a* (*t*) du ménisque à partir de l'instant où la colonne liquide, écartée de sa position d'équilibre de $a_0$, est abandonnée sans vitesse initiale.

Afin de vérifier l'application des lois de la similitude des dimensions linéaires à un tel phénomène nous avons opéré avec deux tubes de rayons




différents, égaux respectivement à 0,94 et 1,05 mm, les longueurs correspondantes 2 *l* de liquide étant prises égales à 1066,6 et 1666,6 mm, de façon à conférer au nombre sans dimensions $(R^2/\nu)\sqrt{g/l}$ la même valeur dans chaque cas (cette valeur est ici égale à 33,5, ce qui situerait nos expériences à la limite supérieure du régime de transition entre le laminaire et le turbulent).

*Mesures effectuées en l'absence de champ magnétique* (M = 0). — Ces mesures ont permis de constater en premier lieu que, dans les limites de nos expériences, le rapport $a/a_0$ est bien pratiquement indépendant de la valeur choisie pour $a_0$, et ceci à chaque instant observé (tout au moins pour les amplitudes initiales adoptées, comprises entre 100 et 53 mm). Sur la figure est représentée la variation de $a/a_0$ en fonction de $\nu t/R^2$ à partir des mesures effectuées sur les deux tubes. On voit que les courbes correspondantes se superposent avec une assez bonne approximation, les

divergences observables provenant peut-être du fait qu'il n'a pas été possible de satisfaire rigoureusement dans les coudes aux conditions géométriques de similitude. A cette réserve près, on peut donc penser, en accord avec les conclusions formulées par J. Valensi et C. Clarion à propos de l'amortissement A, que le rapport $a/a_0$, exprimé en fonction de $\nu t/R^2$, dépend, comme il a déjà été dit, de $(R^2/\nu)\sqrt{g/l}$ et non des deux paramètres $l/R$ et $R^3 g/\nu^2$ considérés séparément.

*Mesures effectuées en présence d'un champ magnétique* ($M \neq 0$). — Les mêmes mesures ont été reprises en présence d'un champ magnétique dont l'intensité est choisie de façon telle que les valeurs correspondantes du paramètre M soient identiques dans les expériences relatives aux deux tubes. Les résultats représentés montrent que les oscillations sont amorties par l'effet du champ magnétique et ce, d'autant plus que le champ est plus intense, sans toutefois que soit modifié ici le caractère oscillatoire pseudo-périodique du mouvement. D'autre part, la concordance des résultats obtenus à l'aide des deux tubes vérifie que le nombre de Hartmann M est bien le seul paramètre qui traduise l'influence du champ sur le phénomène étudié.

Il semble donc bien, en définitive, que l'élongation relative $a/a_0$, étudiée en fonction de $\nu t/R^2$, ne dépende que de $(R^2/\nu)\sqrt{g/l}$ et du nombre de Hartmann mis en jeu, au moins pratiquement et dans la limite de nos expériences.

Des mesures actuellement en cours, qui font intervenir des champs magnétiques relativement intenses et des tubes de petit diamètre, permettent de constater qu'un mouvement oscillatoire pseudo-périodique peut devenir apériodique lorsqu'un champ magnétique d'intensité convenable est appliqué.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J. VALENSI, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 212, 1948; CL. CLARION, *ibid.*, n° 303, 1955.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

AUTOMATIQUE APPLIQUÉE. — *Sur une non-linéarité de type dur en vue de l'amélioration des résultats obtenus par des organes de régulation.* Note (*) de MM. **Georges Giralt** et **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

Les études poursuivies sur les régulateurs de tension et de courant et plus particulièrement sur les dispositifs à double chaîne de réaction [1] nous ont conduits à prévoir une structure particulière pour l'une des boucles d'asservissement. Celle-ci doit répondre aux conditions suivantes :

*a.* Le système est stable et le gain pour les variations $\delta V_e$ de faible amplitude est faible.

*b.* La précision sur la valeur moyenne de la grandeur de sortie $V_s$ en régime non perturbé est élevée et le gain en boucle ouverte pour les perturbations importantes $\Delta V_e$ est grand.

Cette dernière condition permet d'obtenir pour la réponse du dispositif un « temps de montée » le plus court possible, ce qui est quelquefois un impératif essentiel [1] qui prime sur la forme même du transitoire et la longueur du « temps de réponse » proprement dit.

La notion d'amplitude intervenant dans les deux impératifs ci-dessus, le dispositif doit nécessairement présenter une réponse non linéaire, la non-linéarité étant, de plus, du type dur et s'effaçant pour les signaux de faible fréquence (*fig.* 1).

Dans la structure que nous proposons, l'amplificateur de commande a un gain présentant un « puits » de fréquence de coupure $f_c$ (*fig.* 2) obtenu par la sommation de deux signaux d'amplitude voisine et en opposition de phase (*fig.* 3).

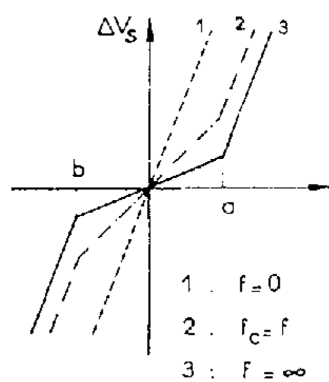



Figure 1

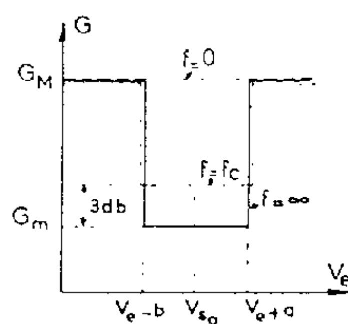



Figure 2

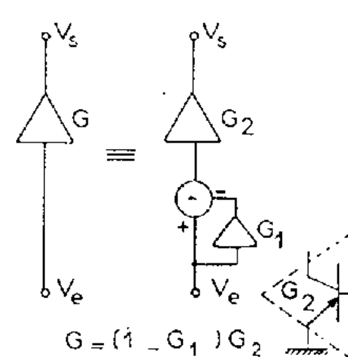



Figure 3

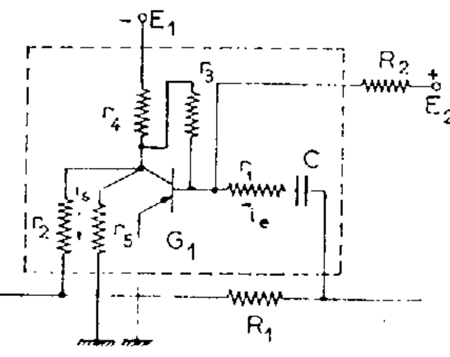



Figure 4

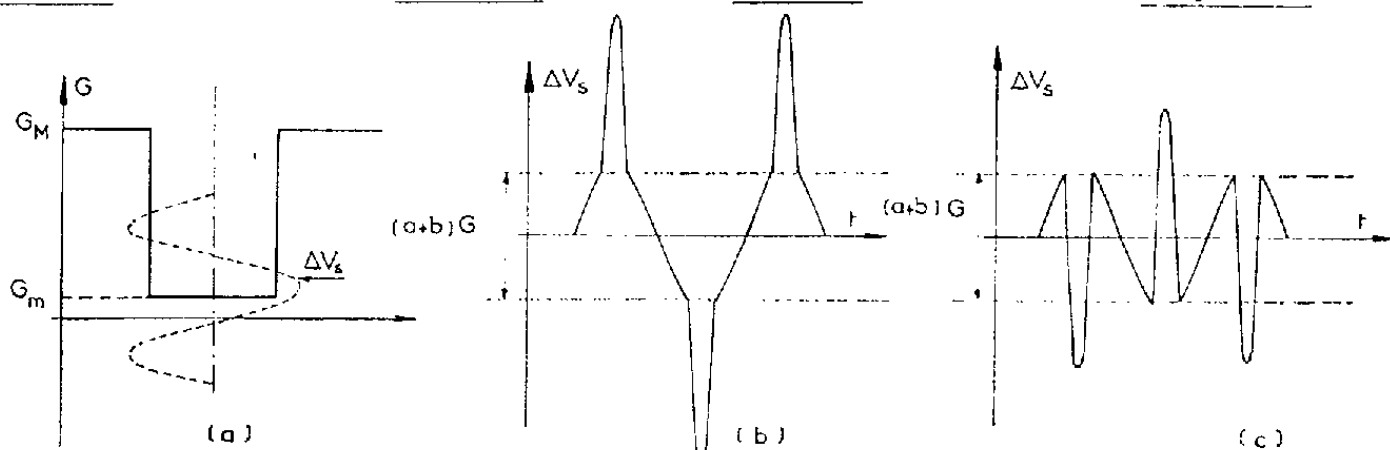



Figure 5

5(b) Phase de G correcte pour les niveaux de faible amplitude

5(c) Inversion de G pour les signaux de faible amplitude

L'amplificateur de gain $G_1$ qui intervient dans la boucle de réaction doit assurer l'écrêtage des signaux à la sortie, à partir du moment où les amplitudes de ceux-ci dépassent la largeur $a+b$ du puits de gain.

Notons que la profondeur de celui-ci, soit $K = G_M/G_m$ définie par les considérations sur la stabilité, ne dépasse jamais 40 dB dans le cas précis des régulateurs à double chaîne de réaction [1].

La réalisation d'un tel type d'amplificateur ne présente pas de difficulté et est particulièrement simple lorsque la profondeur du puits ne dépasse pas celle précisée ci-dessus. Ainsi $G_1$ et $G_2$ peuvent être constitués par des circuits à transistors comme le montre le schéma de la figure 4.

Si l'on considère comme négligeables, en première approximation, les résistances d'entrée base-émetteur de $G_1$ et $G_2$ on peut définir facilement les éléments passifs de $G_1$ en fonction des caractéristiques du puits par les relations approchées suivantes :

$$\frac{K-1}{K} = \frac{R_1}{r_1}\frac{r_3}{r_2}\frac{\beta}{\beta+1+r_3\left(\frac{1}{r_2}+\frac{1}{r_4}+\frac{1}{r_5}\right)}; \qquad a+b = \frac{E_1 R_1}{r_2}\frac{1}{r_4\left(\frac{1}{r_2}+\frac{1}{r_3}+\frac{1}{r_5}\right)+1};$$

$$b \cong \frac{E_2}{R_2}\frac{r_3 r_2}{R_1} \quad \text{et} \quad f_c = \frac{1}{2\pi R_1 C}.$$

Pour que les approximations faites soient correctes on utilise les degrés de liberté supplémentaires pour respecter les conditions

$$\frac{a+b}{r_1} \gg \frac{E_1}{\beta R_4} \quad \text{et} \quad \frac{E r_5}{r_4+r_5} > 2\,\mathrm{V}.$$

Une fois la profondeur du puits de gain choisie théoriquement, il s'avère bon de contrôler expérimentalement celle-ci et surtout de vérifier que l'amplificateur $G_1$ n'introduit pas une suratténuation qui entraîne une réduction correcte de l'amplitude mais avec inversion de phase (*fig.* 5). La mise en œuvre de ce dernier essai est facile par l'injection d'un signal d'entrée dont l'amplitude dépasse la largeur du puits.

Plusieurs régulateurs de tension à double chaîne de réaction, utilisant les principes décrits dans la présente Note ont été mis en œuvre : ils présentent des caractéristiques très diverses, les tensions de sortie s'étageant de 40 V à 50 kV et les débits de 3 mA à 5 A.

Dans tous les cas, l'introduction de la non-linéarité a permis une diminution très appréciable des dimensions des organes de régulation tout en travaillant avec des performances optimales.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) Brevet C. N. R. S. n° 1.236.606; J. LAGASSE et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 488.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
*2, rue des Écoles, Toulouse.*)

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Utilisation des diagrammes « abondance-largeur équivalente », en vue de la détermination de la composition chimique d'une atmosphère stellaire.* Note de M. **André Debuc**, présentée par M. André Danjon.

Il s'agit de lever l'incertitude sur l'existence ou la non-existence des écarts à l'équilibre thermodynamique local (ETL) dans les atmosphères stellaires, lorsqu'on ne dispose pas des profils des raies, mais seulement de leur largeur équivalente.

Une étude préliminaire faite sur l'étoile la mieux connue, le Soleil, s'appuie sur les idées suivantes :

1° Est-il possible d'après un modèle calculé d'atmosphère de trouver une fonction source unique donnant pour le titane, des abondances identiques, quel que soit le multiplet envisagé ?

2° Cette fonction source existant pour le titane, permet-elle de prévoir une abondance unique pour un autre élément, chrome ou vanadium par exemple ?

Une réponse positive infirmerait l'existence des écarts. Une réponse négative confirmerait l'existence des écarts.

Malgré les résultats de Goldberg, Müller et Aller ([1]), il nous a semblé [comme dans les recherches de de Jager et Neven ([3])] qu'il était possible, à l'aide de 17 modèles simplifiés (linéaires) de températures de surface différentes et de gradients de température différents, de détecter une variation d'abondance en fonction de l'intensité de la raie, en fonction de la température effective, en fonction du choix du gradient (réservant à une étape ultérieure l'étude de l'influence de la turbulence). L'un de ces modèles linéaires est-il capable de conduire à une abondance unique ?

Nous avons construit (pour $\lambda = 5\,000$ Å) des modèles utilisant des fonctions sources de la forme $S = \alpha[1 + k\tau]$ pour $k = 0{,}5$, 1, 3/2, 2, 4 et 5; et pour les températures de surface $T = 4\,000$, 5 000 et 4 500° K (à $\tau_{5000} = 0$). La gravité est de $\log g = 4{,}44$. A partir de ces modèles nous avons construit pour chaque multiplet du titane une courbe de croissance pour les valeurs de l'amortissement $a = 0{,}00$, $a = 0{,}05$, en utilisant des méthodes classiques [Pecker ([5]); Claas ([2]); Goldberg, Müller, Aller ([1])].

La figure 1 est l'un des jeux de courbes obtenus. La série complète des courbes sera publiée ultérieurement.

La détermination des abondances a été réalisée en utilisant des $gf_{\rm rel}$ de King ([4]). Les valeurs expérimentales de $W/\lambda$ proviennent des mesures de Claas et de quelques mesures personnelles sur l'*Atlas d'Utrecht*. Ces valeurs définissent sur les courbes théoriques de croissance des abscisses permettant d'extraire $\log A$, si $fg$ et $\lambda$ sont connues. Nous utiliserons, non l'abondance réelle, mais la quantité $A' = A\,(f_{\rm abs}/f_{\rm rel})$. La figure 2 indique

pour une température de surface $T_0$ et différentes valeurs de $k$ les valeurs de $\log A'$ en fonction de la largeur équivalente $W/\lambda$ pour différents multiplets.

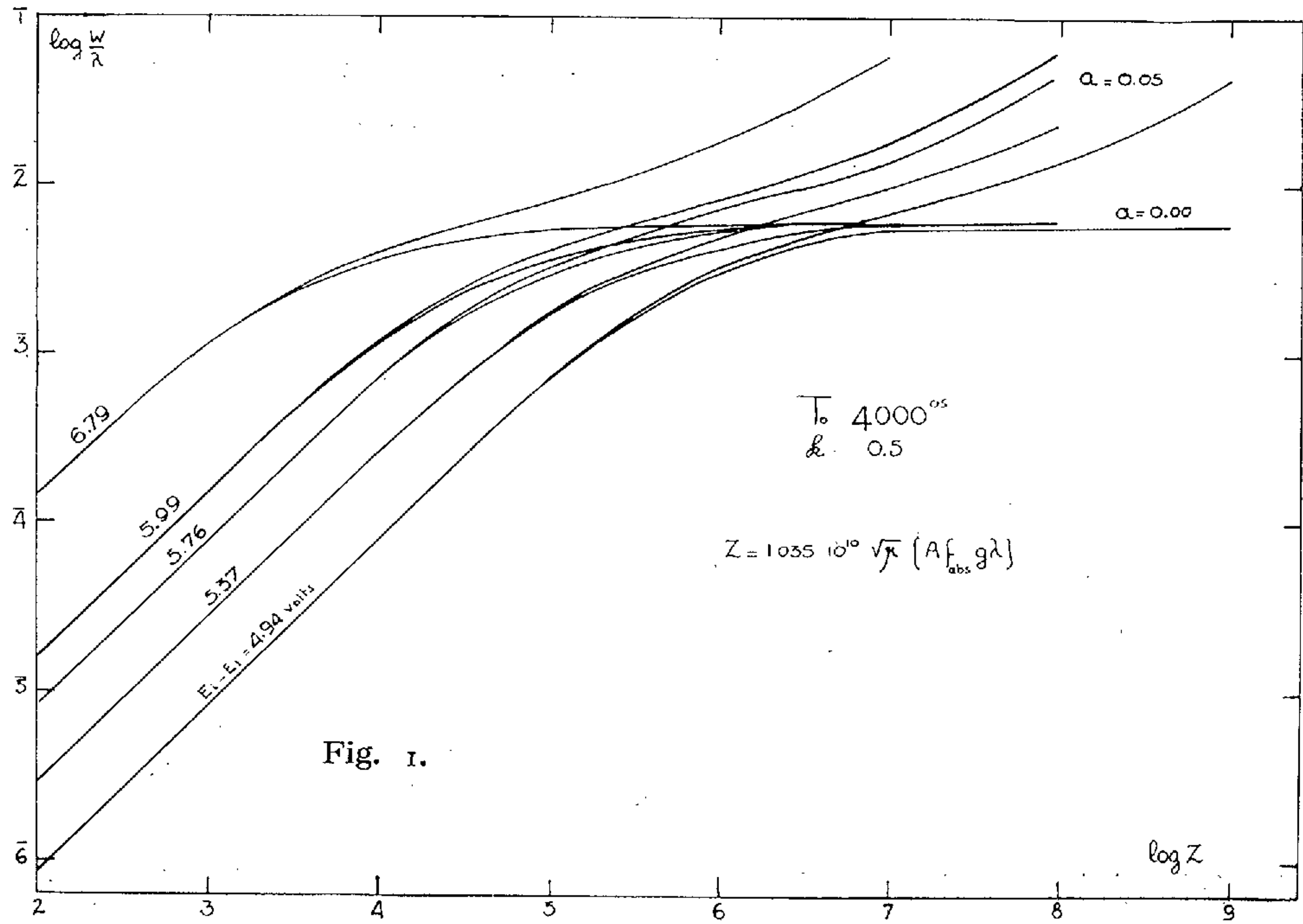



Fig. 1.

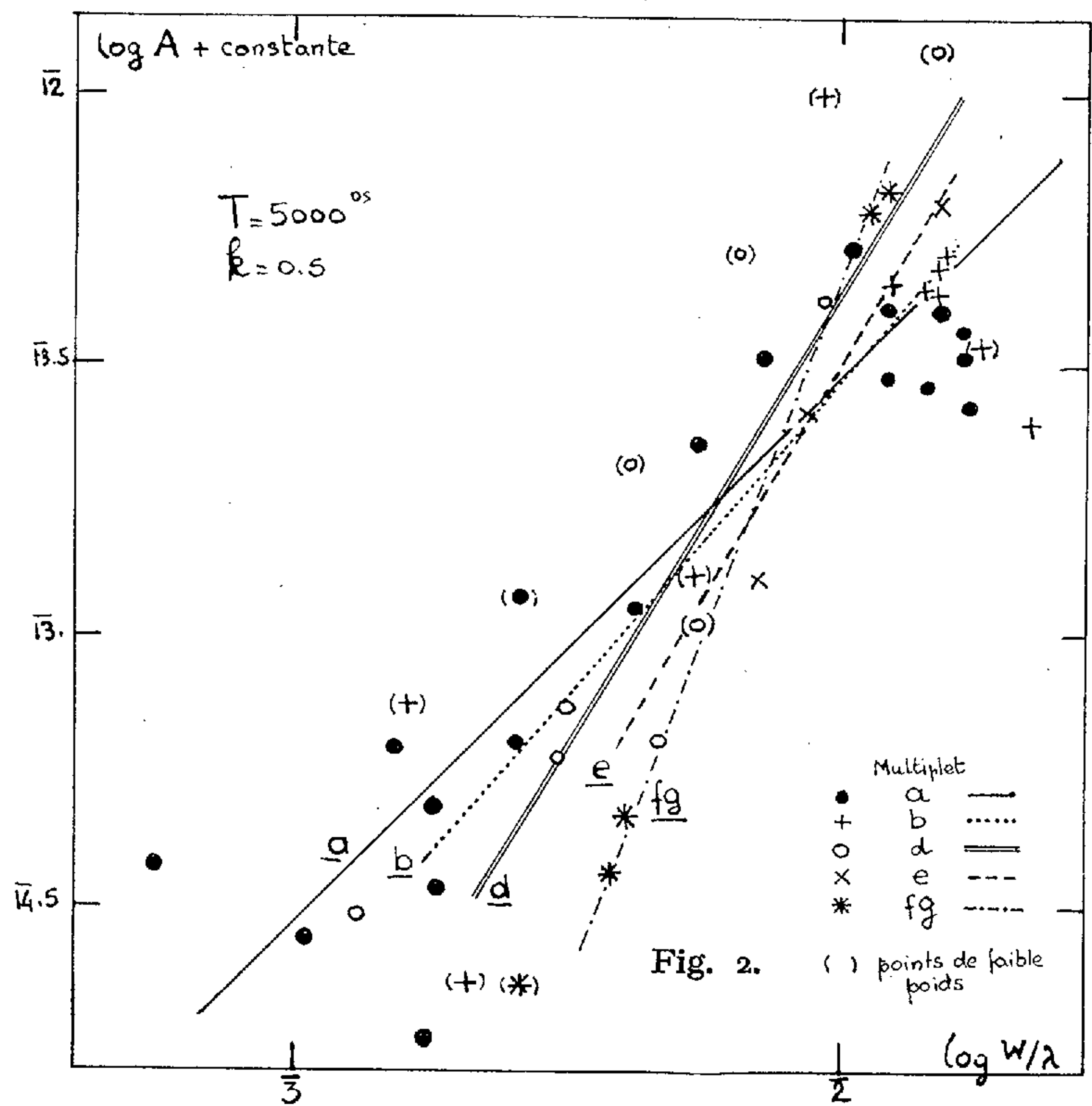



Fig. 2.

Cette figure caractéristique montre un effet systématique bien défini, qui n'est jamais nul, quels que soient les modèles choisis.

L'examen des figures obtenues conduit à un certain nombre de conclusions :

En premier lieu, l'influence de la température de surface est négligeable. En second lieu, les modèles de fort gradient donnent les meilleurs résultats, et l'influence du gradient diminue si la température de surface est plus petite; enfin, aucun gradient n'est valable pour un potentiel d'excitation élevé (*fig.* 3).

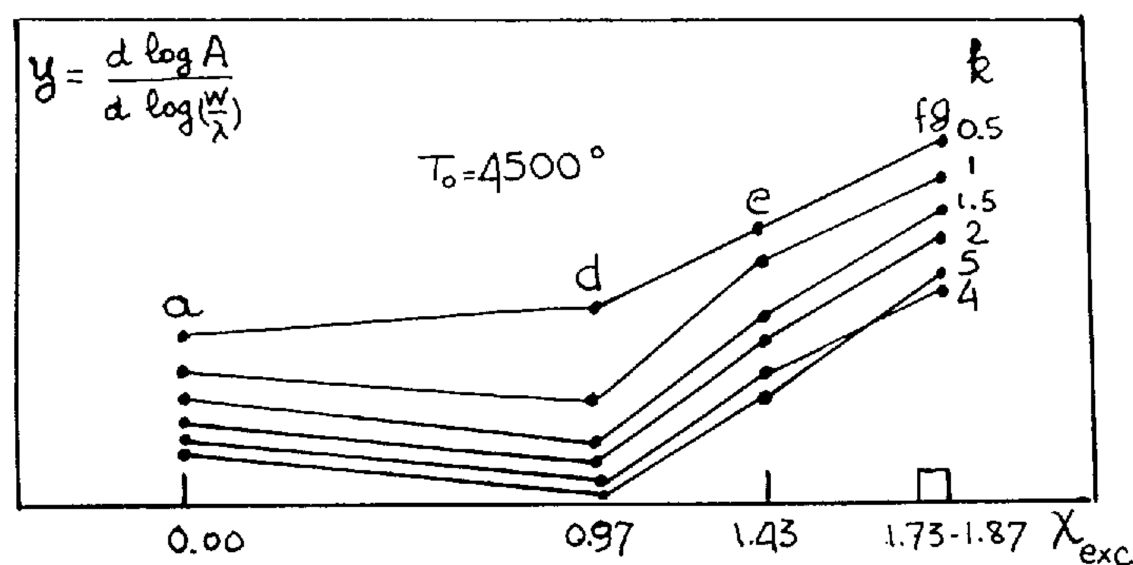



Fig. 3.

Le fait d'obtenir dans la figure 2 une pente différente de zéro pour les raies faibles suggère que, dans ce cas, la pente de la courbe de croissance n'est pas 1, contrairement aux résultats de Goldberg, Müller, Aller, ce qui peut laisser supposer une influence de la saturation se manifestant en un domaine différent sur la courbe théorique de celui de la courbe expérimentale.

Dans une publication ultérieure, on étudiera l'influence de la longueur d'onde, de la turbulence, des erreurs, sur la détermination des abondances. Il semble que des corrections éventuelles ne changeraient pas l'effet systématique signalé.

(¹) GOLDBERG, MÜLLER et ALLER, *Ap. J.*, Suppl. n° 45, 1960.
(²) CLAAS, *Pub. Obs. Utrecht*, 12, n° 1, 1951.
(³) DE JAGER et NEVEN, *Pub. Obs. Utrecht*, 13, n° 4, 1957.
(⁴) KING, *Ap. J.*, 87, 1938, p. 24.
(⁵) PECKER, *Thèse*, Paris, 1950.

RELATIVITÉ. — *Sur les discontinuités du tenseur de courbure en théorie d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Jean Vaillant**, présentée par M. Joseph Pérès.

Sur une caractéristique $h^{\alpha\beta}\partial_\alpha f \partial_\beta f = 0$ de Mme Maurer-Tison : 1. Propagation du tenseur des discontinuités du tenseur de Ricci; 2. Condition supplémentaire et propagation du tenseur des discontinuités de la dérivée covariante du vecteur $S_\alpha$; 3. Propagation du tenseur des discontinuités du tenseur de courbure.

On utilisera les notations de M. Lichnerowicz ([1]) et aussi les notations et les résultats de deux Notes précédentes ([2]), ([3]).

1. On a vu dans une Note précédente ([3]), que sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison satisfaisant à $h^{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta = 0$ la résolution des équations

$$(1)\quad V^h_{ik} g_{hj} + V^h_{kj} g_{ih} \sim g_{hj}\, \partial_k u^h_{i0} + g_{ih}\, \partial_k u^h_{0j} + g_{0j}(\partial_h u^h_{ik} - \partial_i u^0_{0k}) + g_{i0}(\partial_h u^h_{kj} - \partial_j u^0_{k0}),$$

où les $V^k_{ij}$ sont inconnus, peut entraîner des conditions de possibilité portant sur les dérivées des $u^\alpha_{\beta\gamma}$ significatifs et sur les $u^\alpha_{\beta\gamma}$ significatifs eux-mêmes.

En utilisant les coordonnées locales définies par la Note ([2]), on trouve des conditions du type

$$(2)\qquad h^\rho\, \partial_\rho\, u^\alpha_{\beta i} \sim 0,$$

les indices $\{\alpha, \beta, i\}$ pouvant prendre toutes les valeurs possibles, sauf $\{1, 3, 3\}$ et $\{1, 0, 3\}$. Ces conditions peuvent être mises sous forme tensorielle :

$$(3)\qquad h^\rho\, \nabla_\rho\, [P_{\lambda\mu}] \sim 0 \quad \text{modulo les } [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] \text{ et des termes non significatifs.}$$

En considérant dans l'équation (1) les termes en $u^\alpha_{\beta\gamma}$ significatifs, on trouve qu'on peut écrire (3) sous la forme plus précise :

$$(4)\qquad h^\rho\, \nabla_\rho\, [P_{\lambda\mu}] \sim 0 \quad \text{modulo les } [P_{\lambda\mu}] \text{ et des termes non significatifs.}$$

Il en résulte en particulier que si $[P_{\lambda\mu}]$ s'annule au point $x$ de la surface de discontinuité, il s'annule tout le long de la géodésique isotrope issue de $x$ et située sur S, la métrique choisie étant $h_{\alpha\beta}$ ou une métrique proportionnelle.

*En résumé*, tenant compte des résultats précédents, les seules surfaces où peuvent se produire des discontinuités du tenseur de Ricci sont les caractéristiques de Mme Maurer-Tison où $h^{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta = 0$. Sur ces caractéristiques $[P_{\lambda\mu}]$ se propage par ondes le long des géodésiques isotropes de la métrique $h_{\alpha\beta}$ ou d'une métrique proportionnelle.

2. En adjoignant aux équations d'Einstein, la condition de Lichnerowicz ([1]) :

$$\partial_\alpha\left(\sqrt{|g|}\, h^{\alpha\beta} S_\beta\right) = 0, \tag{5}$$

par exemple, et en étendant la congruence aux discontinuités $z_\gamma = [\partial_0 S_\gamma]$, on trouve aussi la condition

$$\left\{ \begin{array}{l} h^\alpha \nabla_\alpha [\nabla_\beta S_\gamma] \sim 0 \quad \text{modulo les combinaisons linéaires de } [\nabla_\beta S_\gamma], \\ \qquad\qquad \text{de } [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] \text{ et des termes non significatifs.} \end{array} \right. \tag{6}$$

En particulier si $[\nabla_\beta S_\gamma]$ est nul en un point, il est nul tout le long de la géodésique issue de ce point sur l'hypersurface.

3. L'étude de l'équation (1) ne nous a pas donné de conditions en ce qui concerne $u^1_{::}$ et $u^1_{0:}$. On remarque notamment, que pour les valeurs de $\{i, j, k\} : \{1, 1, 1\}$, elle est identiquement vérifiée sans conditions sur le second membre. Ceci nous conduit à envisager la recherche des $W^\gamma_{\alpha\beta} = [\partial_{000} L^\gamma_{\alpha\beta}]$.

On supposera donc maintenant la connexion et le vecteur $S_\alpha$ de classe $C_3$ par morceaux, les $g_{\alpha\beta}$ de classe $C_4$ par morceaux. En dérivant une nouvelle fois les équations d'Einstein, tenant compte des relations obtenues sur les $V^\gamma_{\alpha\beta}$ et sur les $u^\gamma_{\alpha\beta}$ significatifs, on obtiendra des équations reliant les $W^\gamma_{\alpha\beta}$, parmi lesquelles des équations analogues à (1) du type

$$W^h_{ik} g_{hj} + W^h_{kj} g_{ih} \sim \ldots. \tag{7}$$

Seule nous intéresse parmi ces équations, l'équation (7) avec les indices $\{1, 1, 1\}$, les autres déterminent la propagation de discontinuités d'ordre supérieur.

Cette équation impose des conditions de possibilité sur les $u^1_{::}$ et les $u^1_{0:}$ :

$$h^\rho h^\sigma \partial_{\rho\sigma} u^1_{::} + \lambda h^\rho \partial_\rho u^1_{::} \sim 0 \quad \text{modulo les } u^\gamma_{\alpha\beta} \text{ et des termes non significatifs,} \tag{8}$$

$$h^\rho h^\sigma \partial_{\rho\sigma} u^1_{0:} + \lambda h^\rho \partial_\rho u^1_{0:} \sim 0. \tag{9}$$

On peut écrire, en tenant compte des résultats du paragraphe 1, que

$$\left\{ \begin{array}{l} h^\rho h^\sigma \nabla_\rho \nabla_\sigma [P^\alpha{}_{\beta\lambda,\mu}] + A\,(h^\sigma \nabla_\rho [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]) \sim 0 \quad \text{modulo des combinaisons linéaires} \\ \qquad\qquad \text{de } [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] \text{ et de termes non significatifs.} \end{array} \right. \tag{10}$$

où $A$ est une combinaison linéaire des composantes de $h^\rho \nabla_\rho [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$.

En particulier, si $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et $h^\rho \nabla_\rho [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ s'annulent en un point de la surface de discontinuité, ils s'annulent tout le long de la géodésique isotrope issue de $x$ et située sur S, la métrique choisie étant $h_{\alpha\beta}$ ou une métrique proportionnelle.

Soit $\Sigma$ une hypersurface non caractéristique coupant S ($x^0 = 0$) selon une 2-surface U ne contenant pas de géodésique isotrope. Donnons-nous sur $\Sigma$ des données de Cauchy $(g_{\alpha\beta})_\Sigma$ et $(\partial_\lambda g_{\alpha\beta})_\Sigma$ telles qu'à la traversée de S on ait des discontinuités $[\partial_{00} g_{\alpha\beta}]_U = (a_{\alpha\beta})_U$, $[\partial_0 S_0]_U = (z_0)_U$

[les $(a_{\alpha\beta})_U$ étant astreints en particulier à la condition (8) de la Note ([2])] et aussi que $(h^{\rho}\partial_{\rho}[\partial_{00}\, g_{\alpha\beta}])_U = (b_{\alpha\beta})_U$. Cela revient à se donner aux points de U le tenseur $[P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}]$, le tenseur $[\nabla_{\beta}\, S_{\gamma}]$ et le tenseur $h^{\rho}\, \nabla_{\rho}\, [P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}]$. Aux données de Cauchy envisagées correspond une solution des équations d'Einstein et une seule (sous réserve de l'analycité des données), dont le tenseur de courbure admet à la traversée de S une discontinuité $[P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et dont les dérivées du vecteur $S_{\gamma}$ admettent les discontinuités $[\nabla_{\beta}\, S_{\gamma}]$ à la traversée de S. Les tenseurs $[P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et $[\nabla_{\beta}\, S_{\gamma}]$ sont nécessairement les solutions de (6) et (10) correspondant aux données initiales $[P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}]_U$, $[\nabla_{\beta}\, S_{\gamma}]_U$, $(h^{\rho}\, \nabla_{\rho}\, [P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}])_U$.

*En résumé*, $[P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et $[\nabla_{\beta}\, S_{\gamma}]$ se propagent *par rayons* le long des géodésiques isotropes de la métrique $h_{\alpha\beta}$ ou d'une métrique proportionnelle, mais la propagation de $[P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}]$ est régie par une équation du second ordre.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

([1]) *Théorie relativiste de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

([2]) J. VAILLANT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 231.

([3]) J. VAILLANT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1909.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation de la Mécanique quantique. Cas non relativiste d'un corpuscule avec spin.* Note (*) de M. **Assène Datzeff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le présent travail, nous allons élargir pour un corpuscule avec spin dans le cas non relativiste nos résultats d'interprétation de la mécanique quantique exposés en publications antérieures [(1) à (4)]. La description mathématique du mouvement d'un microcorpuscule pour ce cas est donnée par les équations bien connues de Pauli avec deux fonctions d'ondes, mais leur interprétation physique est encore moins claire que dans le cas d'une fonction d'onde où l'analogie avec l'optique classique a toujours joué un rôle dirigeant.

Considérons un microcorpuscule $\mu$ (un électron) de charge $e$, de masse $m$ et de vitesse $v \ll c$. Admettons, en accord avec l'hypothèse d'Uhlenbeck et de Goudsmit, qu'il possède un moment cinétique propre $\vec{s}$ (un spin) ($s = h/2$) et un moment magnétique propre $\vec{b}$ ($b = eh/2mc$), avec $\vec{b} = -e\vec{s}/mc$. L'électron sera ainsi assimilé à un dipôle magnétique élémentaire de moment $\vec{b}$. (Ici le moment $\vec{b}$ jouera le rôle principal, le spin apparaissant comme une conséquence.) Admettons aussi que dans un champ magnétique donné $\vec{H}$ l'électron aura une énergie supplémentaire $(\vec{b}.\vec{H})$, mais que son moment magnétique $\vec{b}$, en désaccord avec l'électrodynamique classique, aura deux positions d'équilibre stable, suivant $\vec{H}$ et suivant $-\vec{H}$, autour desquelles il a des oscillations chaotiques sous l'influence des fluctuations dans le subvac. Pendant chaque expérience macroscopique on ne constate que l'effet de ses deux positions moyennes dont on doit calculer la probabilité. Puisqu'une seule fonction de probabilité épuise la description de la conduite du corpuscule sans moment magnétique $\vec{b}$, alors en tenant compte de $\vec{b}$ deux fonctions de probabilité $\Psi_1$, $\Psi_2$ seront nécessaires à cause des deux orientations possibles de $\vec{b}$ par rapport à $\vec{H}$.

Toutes les conditions de départ admises au début du travail (2) restent valables ici aussi. Donc les fonctions cherchées $\Psi_1$, $\Psi_2$ doivent satisfaire à deux équations simultanées telles qu'en négligeant l'effet de $\vec{b}$, on doit retomber pour $\Psi_1$ et pour $\Psi_2$ à la même équation de probabilité [(2), 60] (équation de Schrödinger). En cas de repos relatif de $\mu$ $(\vec{v} = 0)$ les équations cherchées doivent conduire à des équations algébriques pour déterminer

les deux directions de $\vec{b}$. Voilà pourquoi nous essayerons de les représenter sous la forme

$$(1) \qquad i\hbar\left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial t}\right) = \mathrm{H}\,\Psi_k + \sum_{l=1}^{2} a_{kl}\Psi_l \qquad (k=1, 2),$$

$$(1') \qquad \mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{x,y,z}\left(\nabla_x - \frac{ie}{c\hbar}\mathrm{A}_x\right)^2 + e\varphi.$$

Mais la considération de l'électron comme un dipôle magnétique ne changera sûrement pas la distribution moyenne de son centre de masse dans l'espace, c'est-à-dire l'équation de continuité $\partial\rho/\partial t + \operatorname{div}\rho\vec{v} = 0$ doit encore être valable avec $\rho = \sum_{k=1}^{2}|\Psi_k|^2$. Multiplions la première des équations (1) par $\Psi_1^*$ et son équation conjuguée par $\Psi_1$ et ajoutons le résultat trouvé au premier. On procède de même avec la deuxième équation (1). En retranchant membre par membre les expressions trouvées, on arrive à l'équation de continuité

$$(2) \qquad i\hbar\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right) = \Psi_1^*\mathrm{H}\Psi_1 - \Psi_1\mathrm{H}^*\Psi_1^* + \Psi_2^*\mathrm{H}\Psi_2 - \Psi_2\mathrm{H}^*\Psi_2^* + \mathrm{K},$$

$$(2') \qquad \mathrm{K} = (a_{11} - a_{11}^*)\,|\Psi_1|^2 + (a_{22} - a_{22}^*)\,|\Psi_2|^2 + \mathrm{B} - \mathrm{B}^*, \qquad \mathrm{B} = (a_{12} - a_{21}^*)\,\Psi_1^*\Psi_2.$$

Si le membre K manquait, l'équation (2) aurait représenté une somme de deux équations de continuité séparément pour $\Psi_1$ et pour $\Psi_2$. Mais puisque, comme on l'a dit plus haut, l'introduction du moment magnétique $\vec{b}$ ne doit pas changer l'équation de continuité, on doit avoir $\mathrm{K} \equiv 0$.

Considérons la solution possible de (1), $\Psi_1 \neq 0$, $\Psi_2 = 0$. Alors il s'ensuit de (2') $a_{11} = a_{11}^*$. A cause de la solution possible $\Psi_1 = 0$, $\Psi_2 \neq 0$ on aura de (2') $a_{22} = a_{22}^*$. Supposons que $a_{12} \neq 0$, $a_{21} \neq 0$ et posons

$$\Psi_k = r_k \exp i\varphi_k \quad (k = 1, 2), \qquad a_{12} - a_{21}^* = \rho \exp i\alpha.$$

On aura alors pour B l'expression $\mathrm{B} = \rho r_1 r_2 \exp i(\alpha - \varphi_1 + \varphi_2)$, qui doit être réelle puisque, d'après (2'), $\mathrm{B} - \mathrm{B}^* = 0$. Donc $\varphi_1 - \varphi_2 = \alpha + l\pi$ ($l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$), c'est-à-dire les arguments de $\Psi_1$ et de $\Psi_2$ sont liés par une relation pour chaque valeur du champ $\vec{\mathrm{H}}$. Mais quand $\vec{\mathrm{H}} \to 0$ les fonctions $\Psi_1$, $\Psi_2$ deviennent pratiquement indépendantes. Cette contradiction disparaît si $a_{12} = a_{21}^*$. On a ainsi trouvé que la matrice des coefficients $|a_{ik}|$ est hermitique.

Considérons le cas d'état stationnaire, $\partial\psi_k/\partial t = (-i\mathrm{E}t/\hbar)\,\Psi_k$, où les potentiels sont lentement variables et le corpuscule est au repos relatif $(\vec{v} = 0)$. Alors les termes avec H en (1) disparaissent et les équations (1) deviendront

$$(3) \qquad \mathrm{E}\Psi_k = \sum_{l=1}^{2} a_{kl}\Psi_l \qquad (k = 1, 2),$$

où $E = \pm bH$ est l'énergie magnétique du corpuscule. La condition que le système (3) possède une solution donne tout de suite $a_{11} = -a_{22}$.

Soit le champ $\vec{H}$ constant, avec $H = H_z$, $H_x = H_y = 0$. Pour les deux solutions possibles $\Psi_1 \neq 0$, $\Psi_2 = 0$ ou $\Psi_1 = 0$, $\Psi_2 \neq 0$ on aura de (3) $a_{12} = a_{21} = 0$, avec $a_{11} = -a_{22}$ déjà trouvée. On en tire également $E_1 = -E_2 = bH_z = a_{11}$ et le système (3) devient $E\Psi_k = (-1)^k \varepsilon b H_z \Psi_k$ ($\varepsilon = \pm 1$). Si $\vec{H}$ avait les composants $H_x$, $H_z$ avec $H_y = 0$, le dernier système peut être élargi conformément à (3) en la forme

$$E\Psi_k = (-1)^k \varepsilon b H_z \Psi_k + \sum_{l=1}^{2} c_{kl}\Psi_l, \qquad \text{où} \quad E^2 = b^2(H_x^2 + H_z^2). \tag{4}$$

La condition qu'il est résoluble ainsi que la condition trouvée que la matrice $|\alpha_{ik}|$ de (3) est hermitique déterminent, d'une façon unique, les coefficients $c_{kl}$ et l'on trouve $c_{11} = c_{22} = 0$, $c_{21} = c_{12}^* = \varepsilon_1 ibH_x \exp(-i\alpha)$ ($\varepsilon_1 = \pm 1$, $\alpha$, un paramètre réel). De même on peut considérer le cas où $H_y \neq 0$ et l'on trouve finalement, en y englobant aussi les membres $H\Psi_1$, $H\Psi_2$ de (1),

$$\begin{cases} E\Psi_1 = H\Psi_1 + \varepsilon b H_z \Psi_1 + bH_y e^{i\alpha}\Psi_2 - \varepsilon_1 ib H_x e^{i\alpha}\Psi_2, \\ E\Psi_2 = H\Psi_2 - \varepsilon b H_z \Psi_2 + bH_y e^{-i\alpha}\Psi_1 + \varepsilon_1 ib H_x e^{-i\alpha}\Psi_1. \end{cases} \tag{5}$$

En partant de (5) on trouve aussi facilement les équations contenant $t$ à l'aide de la relation $\partial\Psi_k/\partial t = (-iE/h)\Psi_k$. En posant

$$\Psi_1 \exp\left(-\frac{i\alpha}{2}\right) = \overline{\Psi}_1, \qquad \Psi_2 \exp\left(\frac{i\alpha}{2}\right) = \overline{\Psi}_2,$$

on aura pour les $\overline{\Psi}_1$, $\overline{\Psi}_2$ les équations (5) sans le facteur exponentiel. Donc on peut poser $\alpha = 0$ en (5) sans restreindre la généralité.

Considérons maintenant les fonctions $\Psi_1$, $\Psi_2$ comme composantes d'un vecteur $\Psi$. Alors les équations (5) s'écrivent immédiatement comme une équation en se servant des matrices à deux lignes $s_x$, $s_y$, $s_z$ de structure évidente d'après les équations (5), à savoir :

$$E\Psi = H\Psi - \varepsilon_1 b H_x s_x \Psi + bH_y s_y \Psi + \varepsilon b H_z s_z \Psi, \tag{6}$$

$$s_x = \begin{vmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{vmatrix}, \qquad s_y = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \qquad s_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{6'}$$

Dans les équations de probabilité trouvées (6) (identiques aux équations de Pauli), les matrices du spin (6′) ont été écrites comme une conséquence des équations trouvées. On a ainsi montré que l'interprétation de la mécanique quantique développée dans les travaux précédents [1], [4], peut s'étendre aussi à la théorie de Pauli.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

[1] *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 949-955.
[2] *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 201-211.
[3] *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 35-40.
[4] *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 101-112.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Mouvement d'une particule d'épreuve en théorie euclidienne de la gravitation.* Note (*) de M^lle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Comme précédemment [1], le champ de gravitation $\psi_{\mu\nu,\rho}$ sera défini, dans l'espace-temps de Minkowski, en fonction des potentiels symétriques $\psi_{\mu\nu}$ par

$$(1)\qquad \psi_{\mu\nu,\rho}=\partial_\mu\psi_{\nu\rho}-\partial_\nu\psi_{\mu\rho}.$$

Nous adopterons encore comme équations du champ dans le vide [2], [3] en première approximation,

$$(2)\qquad \partial^\rho\psi_{\rho\mu,\nu}=-k^2\psi_{\mu\nu},$$

équations qui entraînent la « condition de Lorentz »

$$(3)\qquad \partial^\mu\psi_{\mu\nu}=0.$$

1. *Solution statique à symétrie sphérique.* — Les potentiels de gravitation liés à une masse statique à symétrie sphérique, dans un système de coordonnées cartésiennes, ont la forme

$$(4)\qquad \psi_{ij}=-B\delta_{ij}-(A-B)\frac{x_i x_j}{r^2},\qquad \psi_{i0}=D\frac{x^i}{r},\qquad \psi_{00}=C$$

[$i, j = 1, 2, 3$; $\delta_{ij}$ est le symbole de Kronecker; $r^2=(x^1)^2+(x^2)^2+(x^3)^2$], où A, B, C, D sont des fonctions arbitraires de $r$.

La résolution des équations (2) dans ce cas, compte tenu de (3), conduit, quand on ne fait aucune hypothèse sur les constantes arbitraires d'intégration, à

$$(5)\qquad \begin{cases} A=-\dfrac{2\delta}{kr^3}e^{-kr}\left(r+\dfrac{1}{k}\right); & B=\dfrac{\delta}{r}e^{-kr}\left(1+\dfrac{1}{kr}+\dfrac{1}{k^2r^2}\right);\\ C=\dfrac{2a}{r}e^{-kr} & D=0\end{cases}$$

($a$ et $\delta$ sont deux constantes d'intégration arbitraires).

En posant $2\delta=k^2b$, les potentiels $\psi_{\mu\nu}$ n'ont pas de valeurs infinies quand $k$ tend vers zéro et l'on trouve ainsi les valeurs précédemment indiquées [1]. Néanmoins, même pour des potentiels infinis si $k=0$, le calcul des composantes de champ $\psi_{\mu\nu,\rho}$ données par (1) conduit, en substituant (5) dans (4), aux expressions finies suivantes :

$$(6)\qquad \psi_{ij,l}=-\frac{\delta}{r}e^{-kr}\left(\frac{1}{r}+k\right)\left(\frac{x^j}{r}\delta_{il}-\frac{x^i}{r}\delta_{jl}\right);\qquad \psi_{i0,0}=-\frac{2a}{r}e^{-kr}\left(\frac{1}{r}+k\right)\frac{x^i}{r}$$

($i, j, l = 1$, 2 ou 3; les composantes $\psi_{i0,j}$ sont nulles).

2. *Trajectoire d'une particule d'épreuve.* — On sait ([3]) qu'à l'approximation admissible, les équations du mouvement d'une particule d'épreuve sont

$$(7) \qquad u^\nu \partial_\nu u_\mu = \chi A \psi_{\mu\rho,\sigma} u^\rho u^\sigma \qquad \left(\chi A = \frac{1}{2}\right).$$

En portant dans (7) les expressions (6), on montre que la trajectoire est plane : les équations de la trajectoire dans ce plan ($z = 0$) ($x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$) s'écrivent, en faisant tendre $k$ vers zéro :

$$(8) \qquad \begin{cases} x'' = \dfrac{a}{r^2}\dfrac{x}{r}(1 + x'^2 + y'^2) + \dfrac{\delta}{2r^2}\dfrac{y'}{r}(x'y - y'x), \\ y'' = \dfrac{a}{r^2}\dfrac{y}{r}(1 + x'^2 + y'^2) + \dfrac{\delta}{2r^2}\dfrac{x'}{r}(y'x - x'y) \quad ([4]), \end{cases}$$

on a posé $x' = dx/ds$, etc. La loi des aires s'écrit ici

$$(9) \qquad xy' - yx' = \frac{h}{c} e^{-\frac{\delta}{2r}}.$$

On a, d'autre part,

$$(10) \qquad x'^2 + y'^2 = e^{-2\left(\frac{a}{r} - \lambda\right)} - 1 \quad ([3]).$$

Adoptons un système de coordonnées polaires ($x = r \cos \varphi$) et posons $u = 1/r$. En supposant $u$ petit on obtient, à partir de (9) et de (10),

$$(11) \qquad \frac{d^2 u}{d\varphi^2} + u \simeq \frac{c^2}{h^2}\left[e^{-2\lambda}\left(\frac{\delta}{2} - a\right) - \frac{\delta}{2}\right] + \frac{c^2}{h^2}\left[e^{-2\lambda}\left(\frac{\delta^2}{2} - 2\delta a + 2a^2\right) - \frac{\delta^2}{2}\right] u + O(u^2).$$

La comparaison avec les résultats newtoniens entraîne

$$(12) \qquad e^{-2\lambda}\left(\frac{\delta}{2} - a\right) - \frac{\delta}{2} = \frac{GM}{c^2},$$

c'est-à-dire, si l'on suppose $\lambda$ (constante arbitraire) nul,

$$(13) \qquad a = -\frac{GM}{c^2}.$$

La résolution approchée de (11) conduit, pour une révolution, à une avance de périhélie de

$$(14) \qquad \Delta\varphi = \frac{c^2}{h^2}(2a^2 - 2\delta a)\pi = \frac{2ac^2}{h^2}(a - \delta)\pi \quad \text{rad.}$$

Il suffit de choisir $\delta = -2a$ pour rendre compte des résultats expérimentaux

$$(15) \qquad \Delta\varphi = \frac{6\pi GM}{h^2}\frac{GM}{c^2} \quad \text{rad.}$$

La méthode développée ici diffère de celle indiquée précédemment ([1]) par les points suivants : l'emploi de potentiels infinis (pour $k \to 0$) conduit à des composantes de champs finies où figurent deux constantes d'in-

tégration $a$ et $\delta$ qu'on retrouve aussi (après avoir fait tendre $k$ vers zéro) dans les équations de la trajectoire (8). On peut ainsi rendre compte des résultats expérimentaux en posant $\delta = -2a$ et $a = -\mathrm{GM}/c^2$.

Au contraire, en utilisant au départ des potentiels finis, et en faisant tendre $k$ vers zéro, il ne reste qu'une constante d'intégration ($a$ liée à $\psi_{00}$) dans les équations de la trajectoire (8.1). La séparation en spins 2 et 0, puis le mélange avec des coefficients $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(2)}$ est alors nécessaire pour retrouver l'avance expérimentalement observée des périhélies planétaires, en choisissant

$$\alpha^{(0)} = -\frac{\alpha^{(2)}}{2} \qquad \text{et} \qquad a = -\frac{\mathrm{GM}}{c^2}.$$

Tous ces résultats sont valables quand on ne tient pas compte de l'énergie gravitationnelle. Or celle-ci doit contribuer aux termes non newtoniens qui fixent l'avance des périhélies. Il est donc nécessaire de déterminer les potentiels $\psi_{\mu\nu}$ satisfaisant à des équations non linéaires ([5]) dans le cas particulier d'une symétrie sphérique.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

([1]) S. Mavridès, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2478.

([2]) M.-A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 187; *Ann. Phys.*, 1942, p. 158.

([3]) M.-A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2475.

([4]) *Au lieu* des équations (13) de la Note ([1]) précédente, *il faut lire* :

$$(8.1)\qquad \left\{\begin{aligned} x'' &= \alpha^{(2)}\frac{ax}{r^3}(1+x'^2+y'^2)+\frac{1}{3}(\alpha^{(0)}-\alpha^{(2)})\left(\frac{a}{r^2}x'r'+\frac{ax}{r^3}\right),\\ y'' &= \alpha^{(2)}\frac{ay}{r^3}(1+x'^2+y'^2)+\frac{1}{3}(\alpha^{(0)}-\alpha^{(2)})\left(\frac{a}{r^2}y'r'+\frac{ay}{r^3}\right). \end{aligned}\right.$$

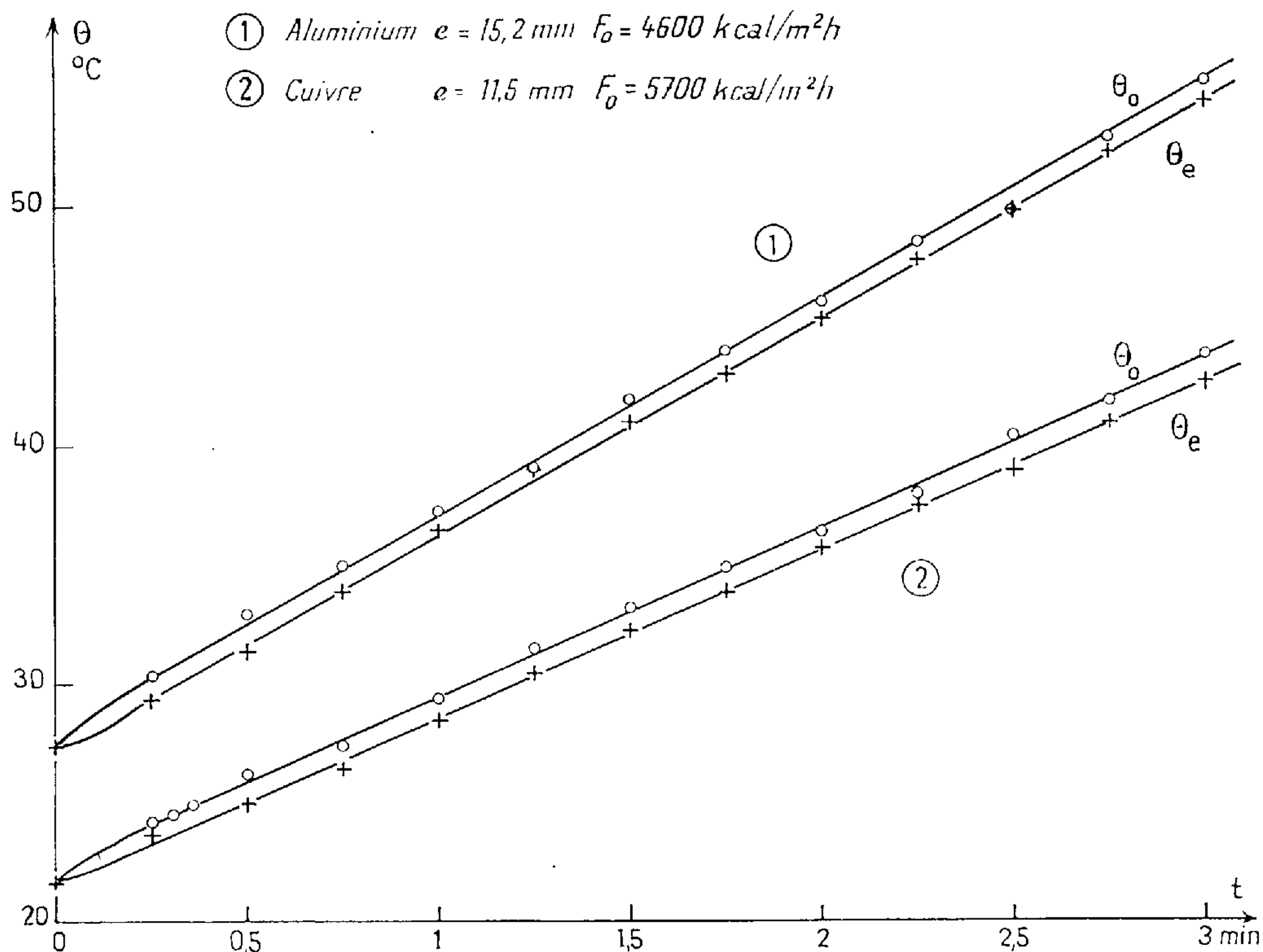
Alors le choix $\alpha^{(0)} = -\alpha^{(2)}/2$ permet de rendre compte exactement de l'avance des périhélies planétaires conformément aux résultats expérimentaux.

([5]) La résolution de ces équations est tout à fait analogue à celle effectuée par G. D. Birkhoff (*Bol. Soc. Math. Mexic.*, 1, 1944, p. 1) : mais la forme (4) et (5) des $\psi_{ij}$ découlant des équations (2) et (3) est à l'abri des critiques formulées par H. Weyl (*Math. Rev.*, 4, 1943, p. 285). En effet, Birkhoff, sans avoir (3) et avec $k = 0$ pose arbitrairement $\mathrm{D} = 0$ et $\psi_{\mu\nu} = (2a/r)\,\delta_{\mu\nu}$. Or, même avec $k = 0$, $2\delta = k^2 b$, les fonctions A et B comportent des termes en $1/r^3$.

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur la conduction de la chaleur à travers une plaque métallique.* Note (*) de MM. **Pierre Thureau**, **François Cabannes**, **Ghislain Larcher** et **Jacques Benois**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les auteurs se sont proposé d'observer des anomalies signalées récemment [1], [2], [3] sur la conduction de la chaleur à travers une plaque métallique. Pour mesurer la température de surface, ils ont utilisé une nouvelle méthode développée par l'un d'eux [4]. Ils n'ont pas pu mettre en évidence les anomalies prévisibles.

On a étudié les variations au cours du temps des températures $\theta_0$ et $\theta_e$ des faces avant et arrière d'une plaque d'épaisseur $e$, lorsque la face avant reçoit une densité de flux de chaleur constante $F_0$ et que la face arrière transmet une densité de flux $F_e$ également constante.




*Chauffage de la plaque.* — La plaque, placée sur une cheminée, est chauffée par convection avec de l'air chaud. La face arrière est soigneusement calorifugée, ce qui permet de mesurer la température $\theta_e$ avec un couple thermoélectrique.

Les enregistrements de cette température en plusieurs points de la surface montrent : 1° que $F_0$ est uniforme dans la partie centrale de la plaque où l'on fait les mesures; 2° qu'il est constant pendant leur durée.

*Mesure de la température* $\theta_0$ *sur la face avant* ($x = 0$). — La température sur la face avant, qui reçoit un flux de chaleur élevé, est mesurée par la méthode de fluorescence (méthode de couleur) [4], [5], [6], [7]. La surface étudiée est placée sur le dispositif convectif. La cheminée étant obturée, on enregistre pendant 15 s le paramètre thermosensible pour la température initiale. Le temps $t = 0$ est repéré au moment où l'on ouvre la cheminée. La température de la face arrière est enregistrée parallèlement par thermocouple sur un autre millivoltmètre enregistreur.

L'incertitude de la mesure par photoluminescence est de l'ordre de 1°C en ce qui concerne la température du sulfure luminescent, et pour un pointé isolé, mais l'enregistrement permet de tracer une courbe moyenne, avec une incertitude sensiblement plus faible. Toutefois, la surface soumise à un flux de chaleur relativement important, et le sulfure ayant une diffusivité plus faible que la surface, la température du sulfure peut être supérieure à celle de la surface, la photoluminescence devrait donner une température par excès.

*Discussion des résultats.* — Moins de 15 s après le début du chauffage, on atteint un régime stationnaire caractérisé par une variation linéaire en fonction du temps de $\theta_0$ et $\theta_e$ et par un écart $\Delta\theta = \theta_0 - \theta_e$ constant (*fig.* 1), on peut alors écrire :

$$\theta = a + \frac{F_0 - F_e}{C\rho e} t - \frac{F_0}{\lambda} x + \frac{F_0 - F_e}{2\lambda e} x^2,$$

$$\theta_0 = a + \frac{F_0}{C\rho e} t,$$

$$\Delta\theta_{th} = \frac{e F_0}{2\lambda}.$$

La mesure de $d\theta_0/dt$ ou $d\theta_e/dt$ permet de calculer la densité du flux $F_0$, puis l'écart théorique $\Delta\theta_{th}$.

TABLEAU I.

| | $e$ (mm). | $F_0$ (kcal/m².h). | $\Delta\theta_{th}$ (°C). | $\Delta\theta_{exp}$ (°C). | $\Delta\theta_{an}$ (°C). | $\rho$ (kg/m³). | C (kcal/kg.°C). | $\lambda$ (MKh). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium ... | 9,3 | 4 840 | 0,12 | 0,7 | 2,9 | 2 700 | 0,21 | 180 |
| | 9,3 | 6 733 | 0,17 | 1,0 | 4,0 | 2 700 | 0,21 | 180 |
| | 9,5 | 7 900 | 0,21 | 1,0 | 4,7 | 2 700 | 0,21 | 180 |
| | 15,2 | 4 600 | 0,19 | 0,6 | 2,7 | 2 700 | 0,21 | 180 |
| | 15,2 | 4 660 | 0,20 | 0,9 | 2,8 | 2 700 | 0,21 | 180 |
| Cuivre ....... | 10 | 3 860 | 0,06 | 0,5 | 3,2 | 8 890 | 0,093 | 330 |
| | 11,5 | 5 700 | 0,09 | 0,4 | 4,8 | 8 890 | 0,093 | 330 |
| Fer .......... | 7 | 5 225 | 0,32 | 1,0 | 6 | 7 800 | 0,115 | 54 |
| | 7 | 9 150 | 0,59 | 1,6 (*) | 11 | 7 800 | 0,115 | 54 |
| Laiton ....... | 4,1 | 4 850 | 0,13 | 0,2 | – | 8 560 | 0,094 | 73,4 |
| Duralumin ... | 6 | 4 100 | 0,09 | 1 | – | 2 800 | 0,22 | 140 |
| | 12 | 5 800 | 0,25 | 0,5 | – | 2 800 | 0,22 | 140 |

(*) Les deux températures $\theta_0$ et $\theta_e$ ont été mesurées avec un couple thermoélectrique.

Dans le tableau I sont rassemblés les résultats; on y a fait figurer la densité de flux $F_0$ calculée, l'écart théorique $\Delta\theta_{th}$, l'écart expérimental $\Delta\theta_{exp}$, l'écart anormal prévisible $\Delta\theta_{an}$, et les constantes physiques des plaques.

Il résulte de l'examen de ces résultats, qu'on n'observe dans aucun des cas étudiés les écarts anormaux auxquels on aurait pu s'attendre. Les écarts expérimentaux sont tous légèrement supérieurs aux écarts théoriques, ce qui peut venir du principe même de la méthode de mesure des températures de surface.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) J. Jacq et M. Chateau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3011.

(2) J. Jacq et M. Chateau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3201.

(3) J. Jacq, *Journée internationale de la Transmission de la chaleur*, Paris, 4 juin 1961.

(4) P. Thureau, *Étude d'une méthode de mesure des températures utilisant la sensibilité thermique des couleurs de fluorescence* (*Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 349).

(5) J.-P. Leroux et P. Thureau, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3424.

(6) J.-P. Leroux, *Études sur la détermination des températures de surface* (0-400 °C) *par l'intermédiaire des émissions de minces revêtements photoluminescents* (*Thèse*, Paris, 1961).

(7) P. Thureau, *Mesure des températures superficielles par photoluminescence* (*Journée internationale de la transmission de la chaleur*, Paris, 5.0, 4 juin 1961).

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un moteur asynchrone monophasé de facteur de puissance voisin de l'unité dans les conditions normales d'utilisation.* Note (*) de M. **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur propose un montage permettant d'obtenir un moteur monophasé de puissance nominale voisine de celle d'un moteur polyphasé de mêmes dimensions, présentant un facteur de puissance se rapprochant de l'unité, dans les conditions normales d'emploi.

Un procédé de démarrage de la machine asynchrone monophasée couramment utilisé consiste à alimenter avec une capacité en série un enroulement auxiliaire, généralement décalé dans l'espace d'un angle électrique égal à $\pi/2$ par rapport à l'enroulement principal. Considérons un tel dispositif appliqué à une machine diphasée. Les deux enroulements statoriques, que nous supposerons décalés dans le sens direct d'un angle électrique égal à $\pi/2$, sont géométriquement identiques et tandis que le premier est soumis à la tension du réseau, le second est alimenté par l'intermédiaire de la capacité.

Pour un régime donné du moteur et une valeur quelconque de la capacité, les tensions aux bornes des deux enroulements constituent un système diphasé déséquilibré, décomposable en deux systèmes symétriques : l'un direct de composante $V_d$, l'autre inverse de composante $V_i$.

Admettant l'hypothèse d'une machine linéaire, on peut envisager l'étude de son fonctionnement par superposition des actions dues, d'une part au système direct, d'autre part au système inverse.

Le couple inverse sera considéré comme couple moteur, tandis que le couple direct constituera un élément de freinage; $V_i$ étant dans le cas envisagé supérieur à $V_d$.

A glissement constant, $V_i$ et $V_d$ sont fonctions de la capacité; on peut alors utiliser une capacité telle que $V_d$ soit minimal; le régime de fonctionnement de la machine étant d'autant plus voisin de celui d'une machine polyphasée que le minimum de $V_d$ ainsi obtenu sera faible.

Les considérations d'ordre théorique nous ont permis de constater que la valeur de la capacité qui rend $V_d$ minimal, pour un glissement donné, est voisine de celle pour laquelle le module du courant total absorbé est lui-même minimal.

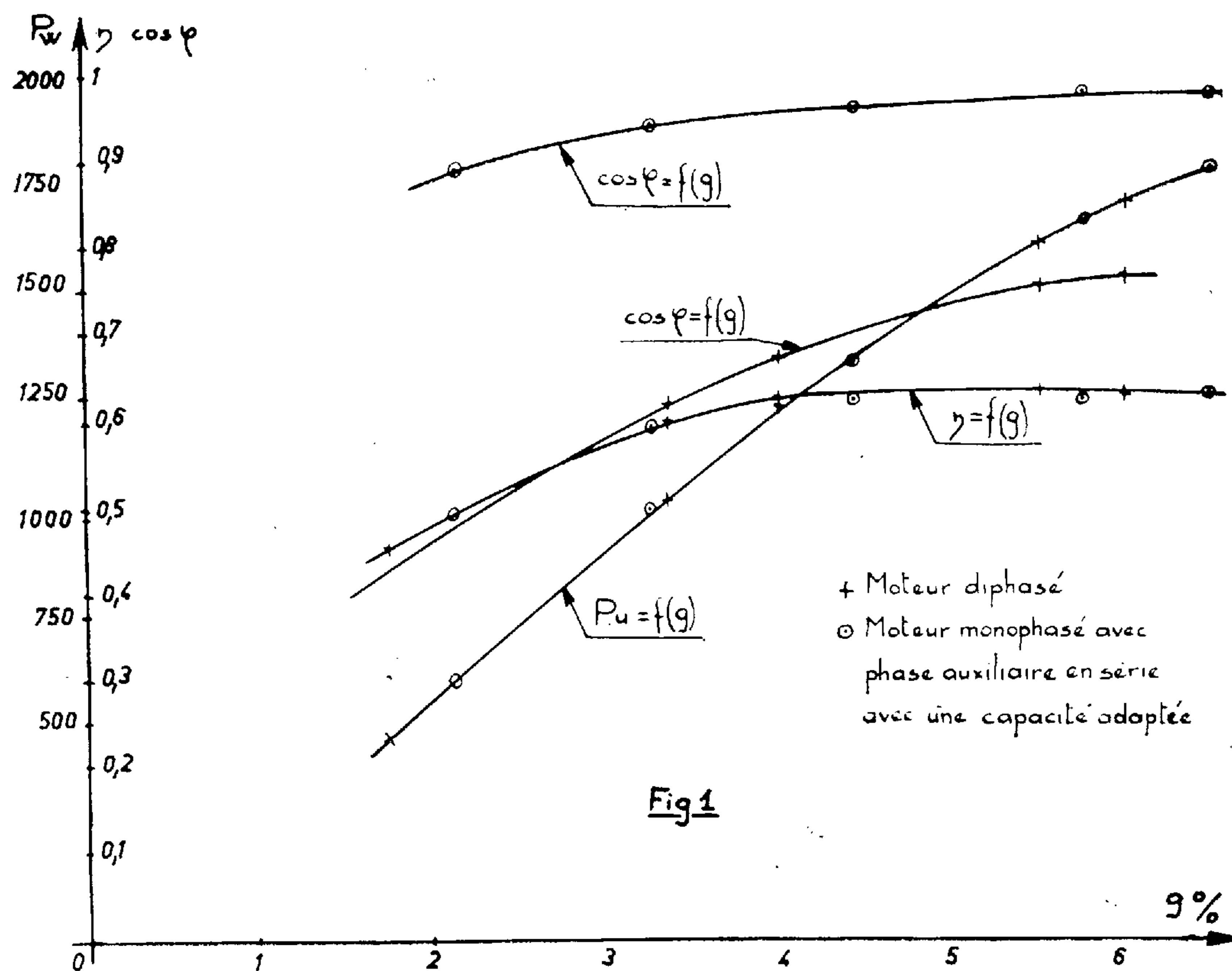
Utilisant ce résultat nous avons relevé (*fig.* 1) sur un moteur de 3 ch = 220 V, 50 Hz, les courbes de puissance utile $P_u$, de rendement $\eta$ et de facteur de puissance $\cos\varphi$ en fonction du glissement.

1° Lorsque la machine est alimentée normalement en diphasé;

2° lorsque la machine est montée à partir d'un secteur monophasé comme nous l'avons indiqué ci-dessus; la capacité étant réglée de façon

à rendre pour un glissement donné le module du courant total absorbé minimal.

L'examen de la figure 1 montre qu'au point de vue rendement et puissance utile les deux machines sont équivalentes. Le facteur de puissance du dispositif proposé est cependant supérieur a celui de la machine diphasée.




Le tableau ci-dessous dans lequel nous avons mentionné les valeurs des modules des composantes directe et inverse des tensions statoriques, montre que la composante directe a un module très faible par rapport à celui de la composante inverse et indique par ailleurs les valeurs des capacités utilisées.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $g$ (%)........... | 2,13 | 3,22 | 4,42 | 5,78 | 6,54 |
| $\|V_i\|$ (V)......... | 224 | 220 | 214 | 217,5 | 215 |
| $\|V_d\|$ (V)........ | 6 | 3,53 | 1,5 | 3,44 | 5,35 |
| C ($\mu$F).......... | 54,5 | 56 | 62,5 | 72 | 74,5 |

(*) Séance du 18 décembre 1961.

*(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.)*

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Dispositif électronique de contrôle et régulation de la vitesse de coupe d'une machine-outil.* Note (*) de M. **César Curie**, transmise par M. Léopold Escande.

Le dispositif que l'auteur propose, met en jeu un signal de contrôle et régulation, représentant la vitesse de coupe d'une machine-outil, c'est-à-dire, le produit de la vitesse de rotation de la broche par le rayon de travail de l'outil.

Nous avons envisagé, dans une Note précédente [1], un dispositif électronique de régulation de la vitesse des moteurs asynchrones d'induction, à vitesse variable. Dans le cadre des asservissements du dispositif, nous avons été amené à étudier et à exposer les résultats, concernant une régulation de vitesse de coupe.

Le signal de régulation, de la vitesse de coupe, s'obtient, en général, de la façon suivante : la tension d'une dynamo tachymétrique, proportionnelle à sa vitesse, alimente un potentiomètre, dont le curseur est entraîné par le déplacement transversal de l'outil. Comme le déplacement, du curseur du potentiomètre, est proportionnel au rayon de tournage, la tension, déterminée par ce curseur, est proportionnelle au produit du rayon par la vitesse angulaire, c'est-à-dire, à la vitesse de coupe.

$v = 2\pi\,\mathrm{RN} = \mathrm{Cte}$, vitesse de coupe en mètres par minute;

N, vitesse de rotation de la broche en tours par minute;

R, rayon de travail en mètres.

Le schéma du dispositif est représenté à la partie inférieure de la figure 1.

Le moteur synchrone $M_s$, alimenté par le rotor du moteur asynchrone d'induction $M_a$, entraîne une dynamo tachymétrique, à courant continu, G. La tension, qui apparaît aux bornes de G, est inversement proportionnelle à la vitesse de $M_a$. Par l'intermédiaire d'une contre-batterie fixe B, la tension apparaissant aux bornes du potentiomètre P devient proportionnelle à la vitesse de $M_a$. Entre le curseur, entraîné par le chariot porte-outils, et la masse, on obtient donc une tension-image de la vitesse de coupe. Celle-ci est montée en opposition avec une tension de référence R, réglable (tension de référence fournie par une stabilisatrice de tension non représentée sur la figure). La différence de tension, ou tension d'erreur, est appliquée entre grille et cathode d'un tube amplificateur $T_1$. Cet amplificateur est suivi d'un ensemble K, comprenant un adaptateur d'impédance, constitué par une « cathode follower », et d'une contre-batterie assurant une polarisation convenable des thyratrons du convertisseur [1].

Les courbes, en traits pleins, données sur la figure 2, représentent la loi des vitesses tangentielles constantes, qui se traduisent par une famille d'hyperboles équilatères. A chaque valeur de la tension de référence R, correspond une valeur différente de la vitesse de coupe.

L'équipement étudié au Laboratoire comprend un moteur asynchrone d'induction à bagues, d'une puissance nominale de 3 ch à la vitesse de 1 440 t/mn.

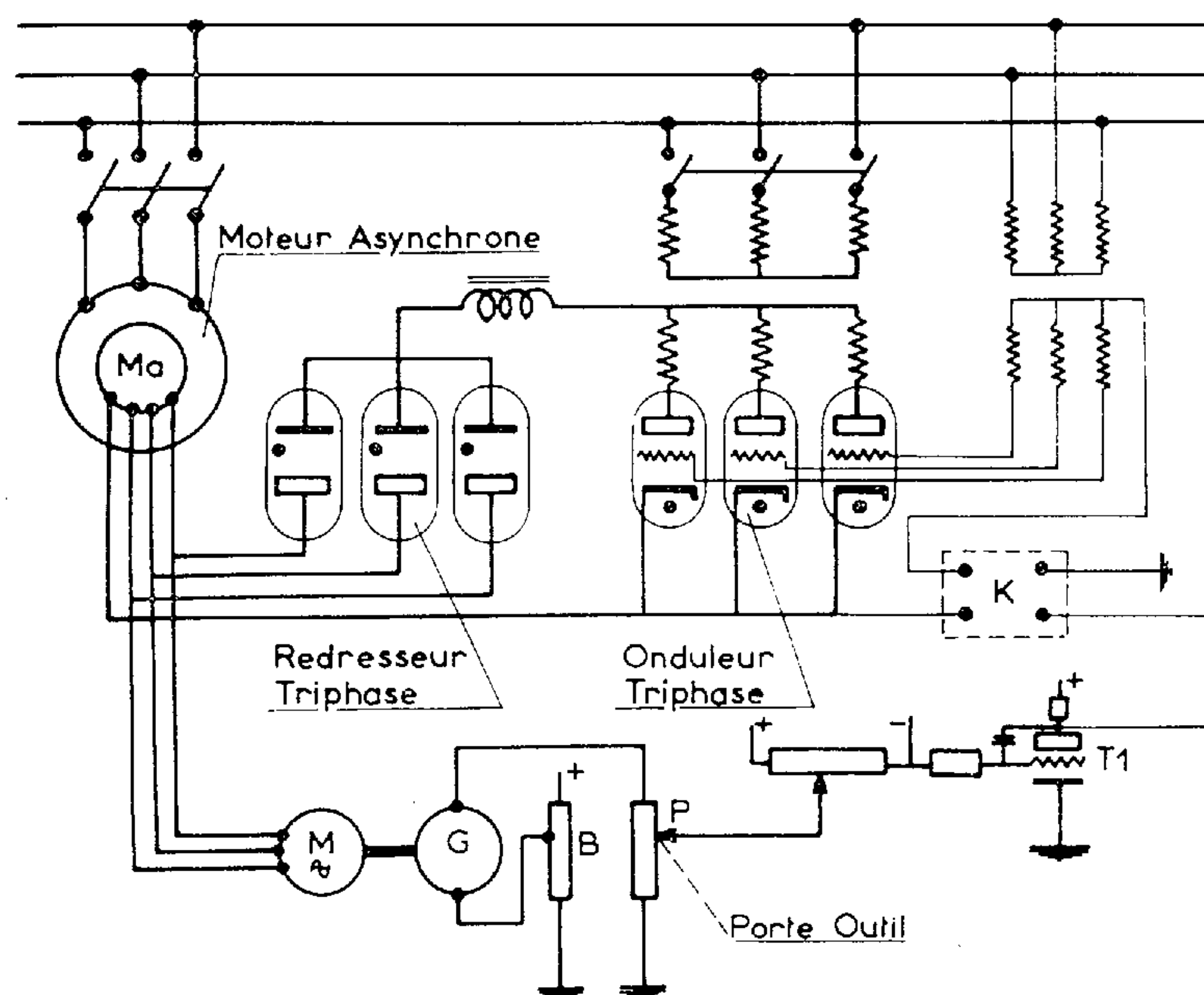



Fig. 1.

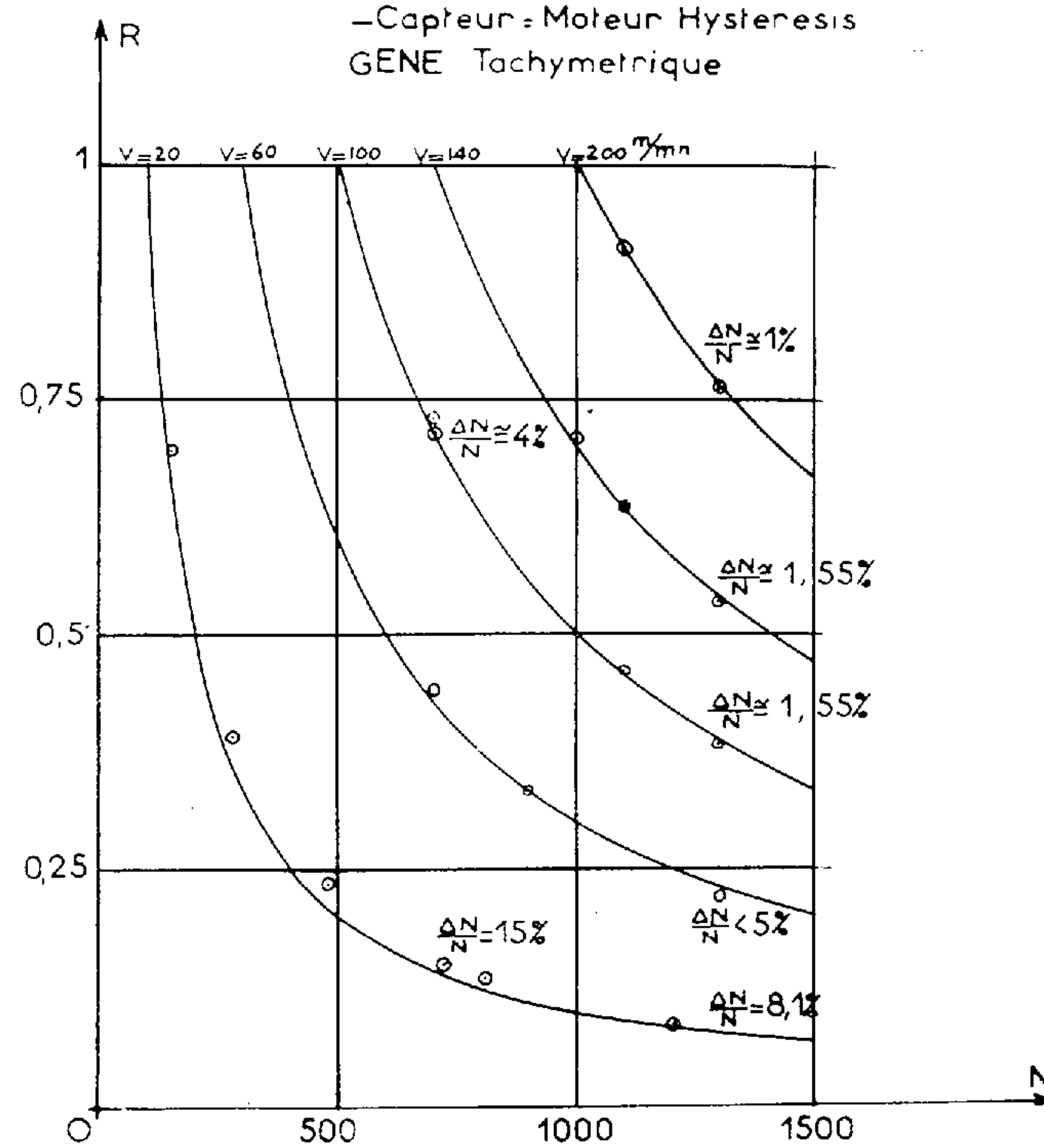



Fig. 2.

Le groupe, moteur-synchrone et génératrice tachymétrique, a un facteur de conversion de 0,02 V/t.mn. Les résultats obtenus sur l'équipement sont représentés par les points entourés d'un cercle (pour le régime de marche à vide).

On voit facilement que les résultats s'améliorent, au fur et à mesure que la vitesse de coupe, choisie, augmente. En effet, la tension de référence R, fixe la vitesse de coupe, qu'on veut obtenir, et la tension au curseur du potentiomètre P, entraîné par l'outil, représente la vitesse de coupe, effectivement obtenue. La différence de ces deux tensions est la tension d'erreur; si celle-ci, dont la valeur est conditionnée par le contrôle des thyratrons, est une fraction non négligeable de la tension de référence, la vitesse de coupe réelle obtenue est, elle-même, entachée d'une erreur non négligeable. La précision du dispositif s'améliore lorsque l'erreur est une fraction négligeable des tensions, mises en jeu, lorsque, par exemple, la tension-image de la vitesse de coupe croît (*fig.* 2).

Une amélioration notable, des résultats, peut être obtenue, en choisissant une dynamo tachymétrique dont le coefficient de conversion serait plus élevé, que celui qui caractérise celle utilisée dans le cas présent.

Sur la même figure, sont représentés les points de fonctionnement correspondant au couple maximum de l'équipement.

Sur l'hyperbole, correspondant à une vitesse de coupe $v$ de 20 m/mn, la vitesse du moteur passe, de la marche à vide à la pleine charge, de 705 à 600 t/mn, soit une régulation de vitesse $\Delta N/N$ de 15 %, alors, qu'à la même vitesse, du moteur, mais pour une vitesse de coupe de 100 m/mn, la différence de vitesse, dans les mêmes conditions, n'est plus que d'une trentaine de tours, et par conséquent, un taux de régulation, obtenu, voisin de 4 % [2].

Ceci confirme la nécessité d'utiliser une génératrice tachymétrique à grand coefficient de conversion, puisque la stabilité de la vitesse tangentielle, en fonction de la charge, s'améliore, également, lorsque la tension de référence R croît.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) C. Curie, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2517.

(2) M. Teissie-Solier, C. Curie et J. Roux, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 476.

OPTIQUE. — *Filtres interférentiels multi-diélectriques pour l'ultraviolet vers* $\lambda = 2\,500$ Å. Note (*) de M<sup></sup>lle **Nicole Sebire**, MM. **Jean-Louis Cojan** et **Pierre Giacomo**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'extension au domaine ultraviolet des possibilités des couches multiples diélectriques a préoccupé de nombreux auteurs ([1]). Les matériaux utilisés, ou bien devenaient absorbants au-dessous de $\lambda = 3\,000$ Å, ou bien étaient rapidement endommagés par l'humidité atmosphérique.

Des études faites indépendamment à Berlin ([2]) et à Caen ([3]) ont montré que, pour les couches d'indice élevé, le fluorure de plomb $F_2Pb$ présente à la fois une absorption faible, un indice de réfraction voisin de 2,1 et une résistance convenable aux agents atmosphériques; pour les couches de bas indice, la cryolithe, déjà couramment utilisée dans le visible, convient très bien, avec une absorption négligeable.

Nous avons préparé, avec ces deux substances plusieurs séries de filtres interférentiels du type silice H. B. H...2 B...H. B. H. air, H et B désignant respectivement une couche de haut indice ou de bas indice, chacune d'épaisseur optique $\lambda/4$. Les caractéristiques des filtres d'une même série sont très voisines les unes des autres; leurs valeurs moyennes sont les suivantes :

| Nombre de couches. | Bande passante (Å). | Transmission maximale (%). | Nombre de filtres étudiés. |
|---|---|---|---|
| 5-2-5 | 78 | 80 | 2 |
| 7-2-7 | 34 | 60 | 4 |
| 9-2-9 | 25 | 40 | 4 |
| 11-2-11 | 14 | 26 | 2 |

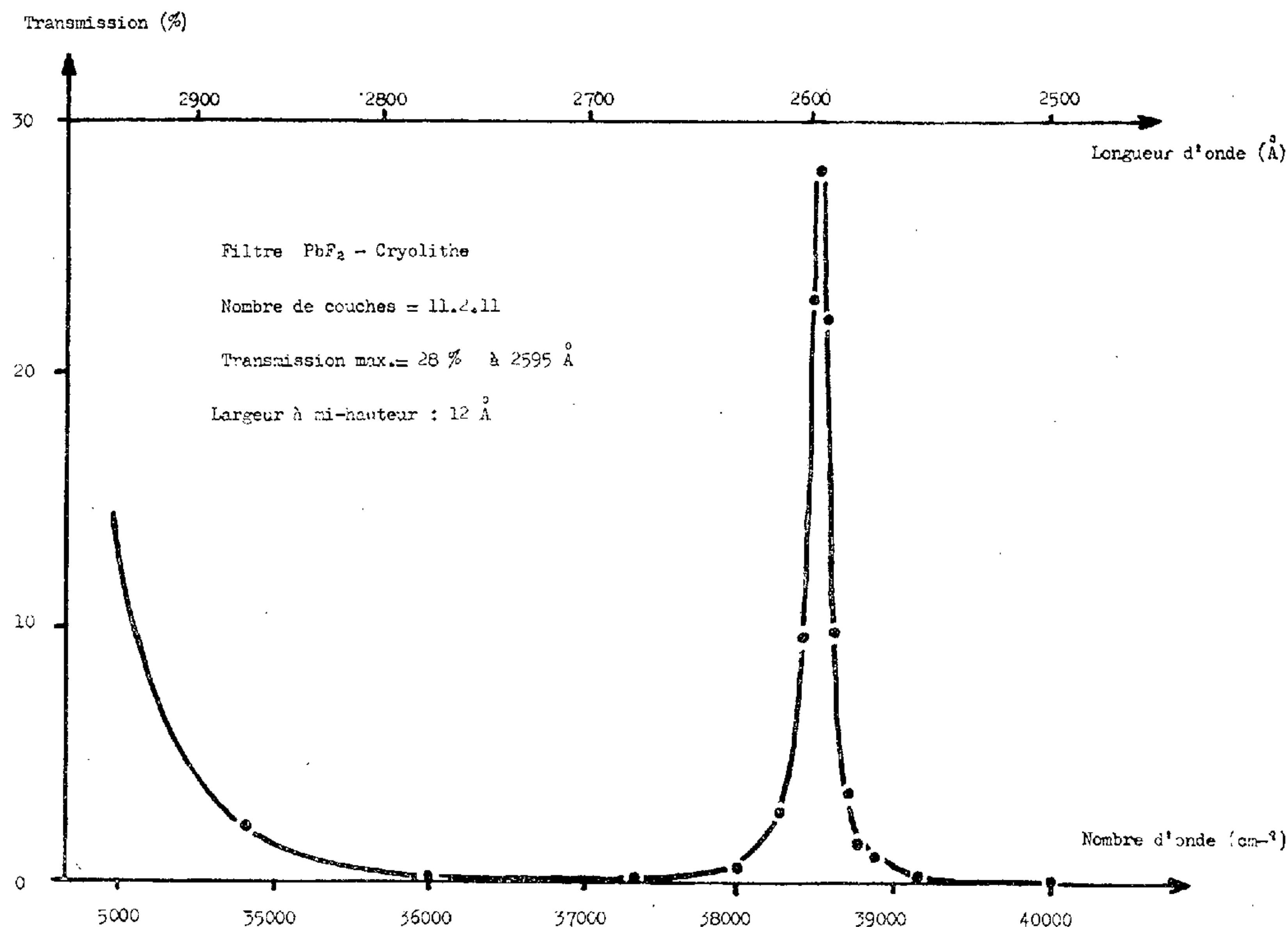
Les longueurs d'ondes des maximums de transmission s'échelonnent de 2 500 à 2 700 Å sans qu'aucune variation significative des propriétés puisse être décelée dans ce domaine de longueurs d'onde.

Pour les filtres de bandes passantes les plus étroites, les mesures sont certainement pessimistes : le monochromateur double utilisé a une bande passante propre de 8 à 10 Å, ce qui diminue de façon appréciable la transmission maximale, et augmente la largeur de bande passante.

Les valeurs obtenues sont en bon accord, sauf pour ces valeurs extrêmes, avec les valeurs calculées ([4]) en prenant pour rapport des indices du fluorure de plomb et de la cryolithe $n_H/n_B = 1{,}53$; en admettant pour la cryolithe un indice $n_B = 1{,}40$, on trouve pour ce fluorure de plomb : $n_H = 2{,}15$. Il est à noter que, pour ces filtres, les rapports des indices étant relativement faibles, l'influence des variations du déphasage $\psi$, à la réflexion sur les miroirs, en fonction du nombre d'onde $\sigma$, joue un rôle prépondérant dans la détermination de la bande passante ([5]).

Pour un ordre d'interférence $p$ (ici $p = 1$ puisque les couches médianes ont une épaisseur optique d'une demi-longueur d'onde) l' « ordre d'inter-

férence équivalent » ([5]) est $p' = p + (\sigma_0/\pi)(d\psi/d\sigma)$; le calcul de $d\psi/d\sigma$ ([4]) donne ici $p' = p + 1{,}87$ (ici $p' = 2{,}87$) avec une approximation très satisfaisante dès que le nombre de couches dépasse 5 par miroir.




L'évaporation sous vide du fluorure de plomb et de la cryolithe lors de la préparation des couches minces, a été effectuée dans des creusets de platine. Dans le cas du fluorure de plomb, il s'est révélé nécessaire d'effectuer un préchauffage prolongé, au cours duquel le produit noircit puis redevient blanc, pour des raisons qui n'ont pu être précisées.

Les filtres obtenus ne s'altèrent pas visiblement à l'air; ils vieillissent cependant de façon appréciable : après trois mois, nous avons observé un élargissement de la bande passante d'environ 50 %, sans variation notable de la transmission maximale; simultanément, la longueur d'onde correspondant au maximum de transmission a augmenté de $20 \mp 10$ Å. Les causes de ce vieillissement sont en cours d'étude.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

([1]) *Voir* par exemple F. A. JENKINS, A. STEUDEL et R. LENNUIER, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958.

([2]) G. HONCIA et K. KREBS, *Z. Physik*, 156, 1959, p. 117 et 165, 1961, p. 202.

([3]) M. P. GEFFROY, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1960.

([4]) P. GIACOMO, *Rev. Opt.*, 35, 1956, p. 317 et 412.

([5]) C. DUFOUR, *Rev. Opt.*, 31, 1952, p. 1.

(*Laboratoire d'Optique, Faculté des Sciences, Caen.*)

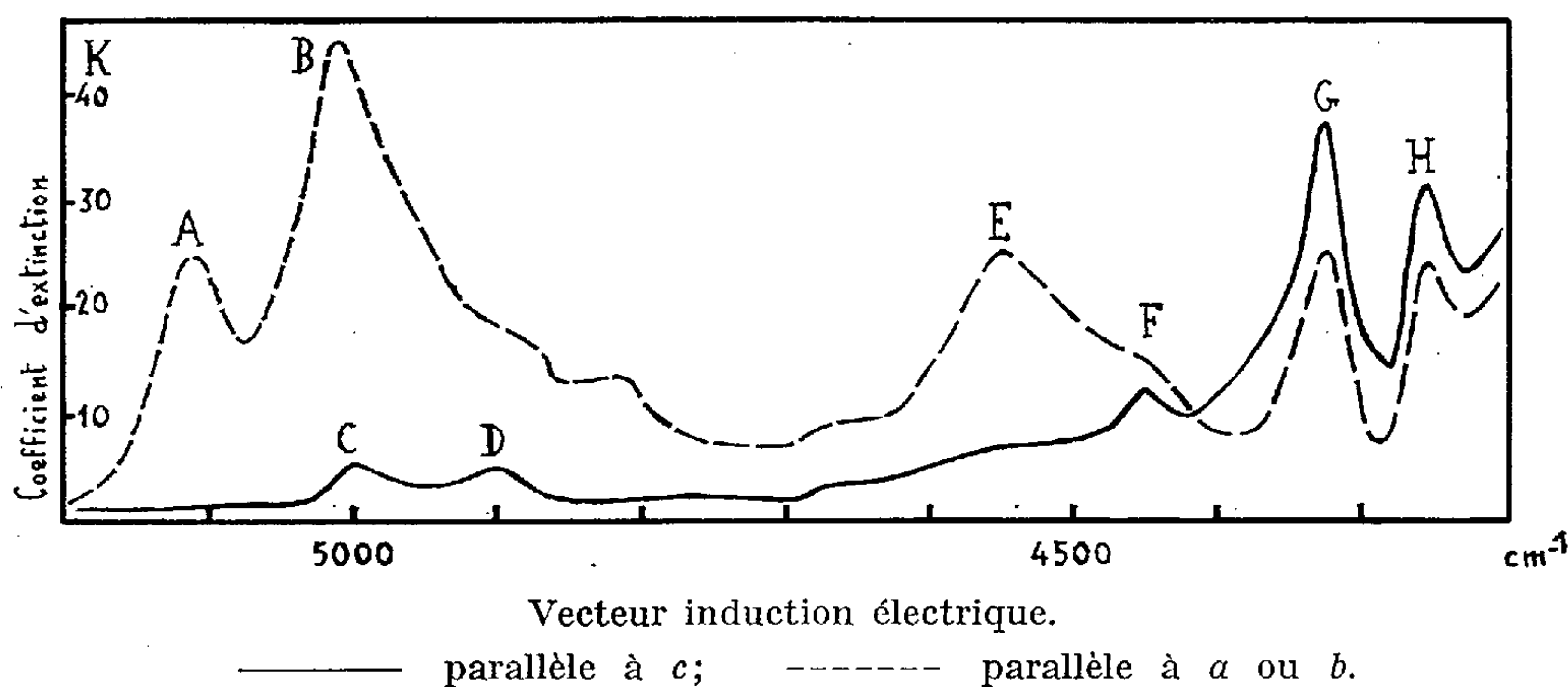
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge à basse température du sulfate de guanidine et d'aluminium hexahydraté* (5 200-4 200 $cm^{-1}$) *et fréquences des vibrations fondamentales des molécules d'eau.* Note (*) de M. **Michel-Pierre Bernard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les fréquences $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$ des vibrations fondamentales des deux types de molécules d'eau de cristallisation du sulfate de guanidine et d'aluminium hexahydraté sont : 1er type : 3 356, 1630 et 3 462 $cm^{-1}$; 2e type : 3 247, 1 630 et 3 361 $cm^{-1}$ et celle $\nu_3$ de l'ion guanidium : 1 250 $cm^{-1}$.

Nous avons étudié, avec un spectromètre à réseau (560 traits/mm) et à miroirs, entre 5 200 et 4 200 $cm^{-1}$, un monocristal de sulfate de guanidine et d'aluminium hexahydraté. Il a été refroidi avec de l'azote liquide dans un cryostat ([1]) et présente les dimensions de 0,4 cm suivant l'axe ternaire *c*, 0,8 cm suivant l'axe *a* et 0,015 cm suivant l'axe *b*. En ordonnées nous avons porté le coefficient d'extinction :

$$K = \frac{1}{l}\log_{10}\frac{I_0}{I}$$

($l$, épaisseur traversée par les radiations : 0,015 cm; $I_0$ et I, intensité lumineuse avant et après traversée du cristal).




Vecteur induction électrique.
——— parallèle à *c*; ------- parallèle à *a* ou *b*.

Nous trouvons, en partant des courtes longueurs d'onde, deux bandes A et B, à 5 112 et 5 011 $cm^{-1}$, très intenses et polarisées perpendiculairement à l'axe ternaire *c*, et deux bandes plus faibles C et D à 5 006 et 4 897 $cm^{-1}$ polarisées parallèlement à l'axe *c*. Nous en déduisons qu'il existe deux types de molécules d'eau, dont nous représenterons les vibrations fondamentales par $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$. Les bandes A et B sont attribuables aux combinaisons de vibrations ([2]) du type $\{\nu_2 + \nu_3\}$, toujours très intenses

dans cette région spectrale, et les bandes C et D aux combinaisons du type $\{\nu_1 + \nu_2\}$, bien plus faibles, généralement cachées par les vibrations $\{\nu_2 + \nu_3\}$, mais discernables dans ce cas particulier à cause de la polarisation quasi totale des vibrations. Nous supposons, comme nous l'avons admis pour le sel de Seignette ([3]), que ces deux types de molécules $H_2O$, relativement indépendants, jouent des rôles différents, mais sont orientés de manière à présenter la bissectrice intérieure de l'angle H—O—H parallèlement à l'axe ternaire *c*. Nous pouvons calculer, comme nous l'avons fait pour le sel de Seignette ([2]), les fréquences des vibrations fondamentales des deux types de molécules $H_2O$.

En admettant pour les vibrations $\{\nu_2 + \nu_3\}$ et $\{\nu_1 + \nu_2\}$, des anharmonicités de 20 $cm^{-1}$, et adoptant pour la fréquence $\nu_2$ une valeur voisine de 1 630 $cm^{-1}$, on déduit les fréquences des vibrations $\nu_1$ et $\nu_3$ par les relations suivantes, où $(\nu_2 + \nu_3)$ et $(\nu_1 + \nu_2)$ représentent les fréquences des bandes de combinaison :

$$\nu_3 = (\nu_2 + \nu_3) + 20 - \nu_2 \qquad \text{et} \qquad \nu_1 = (\nu_1 + \nu_2) + 20 - \nu_2.$$

Les fréquences des vibrations fondamentales $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$, ainsi obtenues, sont résumées dans le tableau suivant :

| | 1^er type. | 2^e type. |
|---|---|---|
| $\nu_1$ ($cm^{-1}$) | 3 356 | 3 267 |
| $\nu_2$ » | 1 630 | 1 630 |
| $\nu_3$ » | 3 462 | 3 361 |

La différence $\nu_3 - \nu_1$ étant voisine de celle correspondant à la molécule $H_2O$ non perturbée : 105 $cm^{-1}$, nous en déduisons, à l'inverse de ce que nous avons obtenu pour le sel de Seignette ([4]), que les fréquences propres de vibration des deux ponts O—H...O d'un même type de molécule $H_2O$ sont égales, et valent $(\nu_1 + \nu_3)/2$ : 1^er type, 3 410 $cm^{-1}$ et 2^e type, 3 305 $cm^{-1}$. Les longueurs en angströms des ponts O—H...O correspondants, conformément aux travaux de Nakamoto, Margoshes et Rundle ([5]), sont :

| 1^er type. | 2^e type. |
|---|---|
| 2,84 Å | 2,79 Å |
| 2,84 | 2,79 |

Nous trouvons aussi des bandes E, F, G, H à 4 551, 4 452, 4 324 et 4 256 $cm^{-1}$, combinaisons doubles des vibrations de valence des groupements $NH_2$ de l'ion guanidium, de fréquences 3 400, 3 300 et 3 100 $cm^{-1}$, désignées par Lafon ([6]) $\nu_{10}$, $\nu_2$ et $\nu_8$, avec les deux vibrations de rotation dans le plan (pivotement) de ces mêmes groupements $NH_2$, l'une $\nu_{11}$ à 1 170 $cm^{-1}$ et l'autre $\nu_5$, non identifiée jusqu'ici car elle reste inactive en absorption infrarouge et en diffusion Raman, mais à laquelle la théorie

attribue une fréquence légèrement supérieure à celle de la précédente $\nu_{11}$.

Nous proposons, sous toutes réserves, les attributions suivantes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fréquence observée...... | 4 551 | 4 452 | 4 324 | 4 256 |
| Attribution ............ | $\nu_{10}+\nu_{11}$ | $\nu_2+\nu_{11}$ | $\nu_8+\nu_5$ | $\nu_8+\nu_{11}$ |
| Fréquence calculée....... | 3 400<br>+1 170<br>— 20 | 3 300<br>+1 170<br>— 20 | 3 100<br>+1 250<br>— 20 | 3 100<br>+1 170<br>— 20 |

ce qui détermine, pour chaque combinaison, une anharmonicité voisine de 20 cm$^{-1}$, compatible avec l'intensité d'absorption observée et explique la parenté entre les vibrations à 4 324 et 4 256 cm$^{-1}$; contenant $\nu_8$ dans les combinaisons.

Nous proposons, en définitive, d'attribuer à la vibration $\nu_5$ une fréquence voisine de 1 250 cm$^{-1}$.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) J. LECOMTE, *Revue d'Optique*, 34, n° 1, 1955, p. 22.

(2) M.-P. BERNARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1830.

(3) M.-P. BERNARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1153.

(4) M.-P. BERNARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3819.

(5) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6480.

(6) J. LAFON, *Thèse*, Nancy, 1961.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Méthode d'étude de l'effet vectoriel de l'émission photoélectrique à l'aide de la caméra électronique.* Note de MM. **Michel Pauty, Pierre Hartmann** et **Pierre Vernier**, présentée par M. André Lallemand.

On montre que la caméra électronique peut être utilisée pour l'étude de l'effet vectoriel dans l'émission photoélectrique. On donne les premiers résultats, obtenus avec une photocathode de zinc.

Il est de la plus haute importance pour préciser le mécanisme de l'émission photoélectrique de connaître les effets vectoriels, c'est-à-dire l'influence de la direction de la vibration lumineuse sur le rendement d'une cathode ([1]). Dans diverses publications ([2]), deux d'entre nous ont montré comment on peut étudier la répartition spectrale de l'émission photoélectrique d'un solide à l'aide de la caméra électronique Lallemand. Nous décrivons dans cette Note un perfectionnement de la méthode qui permet d'étudier aussi l'effet vectoriel.

Le montage est schématisé sur la figure 1. Comme dans les expériences précédentes, une source lumineuse (lampe à vapeur de mercure) éclaire la

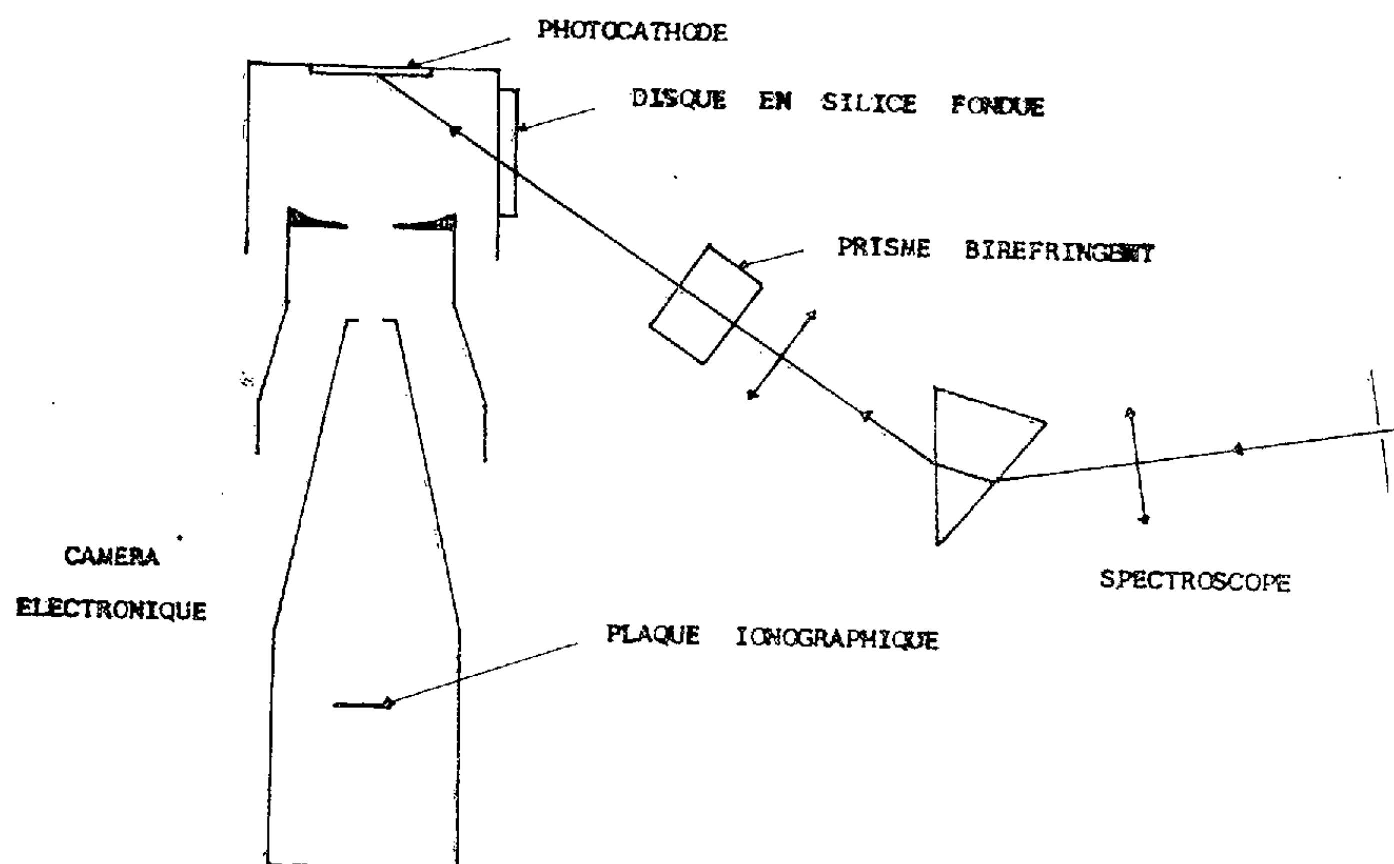



Fig. 1.

fente d'un spectroscope à optique de quartz. La photocathode de la caméra électronique est dans le plan focal du spectroscope. Circonstance favorable pour nos expériences, l'angle d'incidence moyen du faisceau sur ce

plan est d'environ 55°. L'optique électronique accélère et focalise les électrons émis, sur une plaque ionographique (Ilford $G_5$). Nous avons interposé entre la cathode et le spectroscope un prisme biréfringent (Rochon) qui dédouble le spectre. Dans l'un des spectres, la vibration lumineuse est perpendiculaire au plan d'incidence, dans l'autre elle est parallèle.

La comparaison des spectres formés par les électrons sur la plaque ionographique fournit une estimation de l'effet vectoriel dans la photocathode. La figure 2 montre les spectres obtenus avec une photocathode de zinc fraîchement polie à la toile émeri fine. Le spectre supérieur correspond aux vibrations parallèles au plan d'incidence ($E_{\parallel}$), le spectre inférieur à la vibration perpendiculaire $E_{\perp}$). Pour en déduire que la vibration perpendiculaire au plan d'incidence produit un rendement photoélectrique moins grand que la vibration parallèle, il convient de vérifier que les

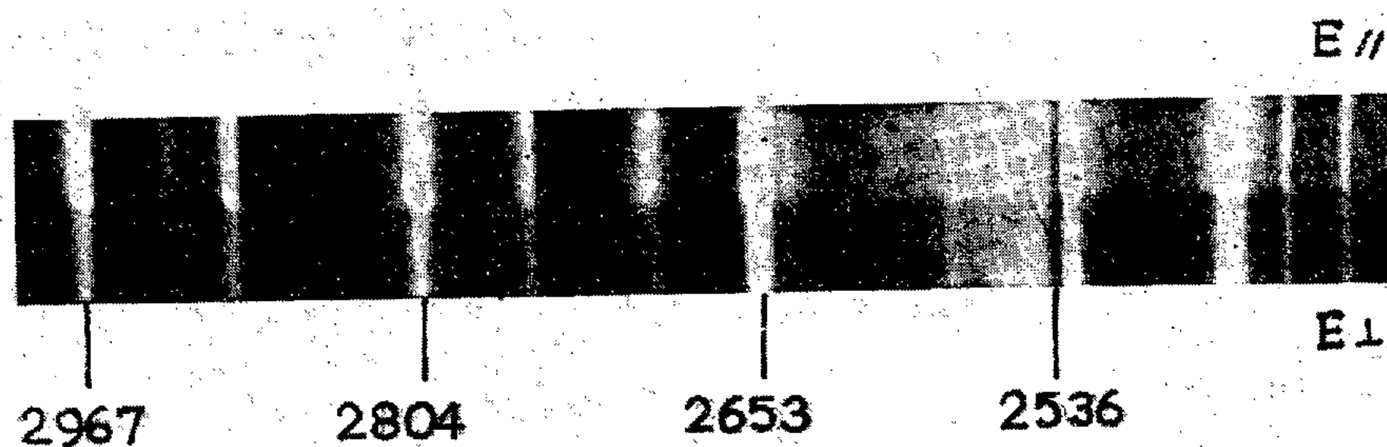



Fig. 2. — Photographie électronique du spectre d'une lampe à vapeur de mercure. (Les longueurs d'onde sont exprimées en angströms.)

deux spectres qui se forment sur la photocathode sont également éclairés. On pouvait craindre, en effet, que la traversée sous une incidence oblique de dioptres (faces du prisme, glace de la caméra) produise une inégalité d'éclairement entre les deux spectres. En fait, nous avons pu vérifier par photographie classique qu'il n'en est rien. Nous avons vérifié aussi que la plaque photographique était également sensible aux deux composantes de la vibration lumineuse.

En première approximation, la densité de la plaque ionographique est proportionnelle à la densité d'électrons reçus. La mesure des densités sur les clichés fournit donc le rapport des sensibilités de la photocathode $\rho_{\perp}$ et $\rho_{\parallel}$ pour les composantes de la vibration lumineuse perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence. Dans le domaine des longueurs d'onde étudié (longueurs d'onde supérieures à 2 450 Å), nous n'avons pas trouvé de variation sensible du rapport $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$. Nous l'avons estimé à 0,45 à environ 10 % près. Pour garantir une meilleure précision il faudrait calibrer les plaques.

Bien que plusieurs expériences nous aient donné des résultats concordants il serait nécessaire, pour tirer des conclusions sur le mécanisme de l'émission photoélectrique, de préciser la nature et le relief de la surface de l'échantillon étudié.

(1) P. VERNIER, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 463.

(2) P. VERNIER et P. HARTMANN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1019; P. HARTMANN et M. PAUTY, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(*Faculté des Sciences de Dijon.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Libération de l'énergie Wigner emmagasinée dans des graphites après irradiation neutronique à 78°K.* Note (*) de MM. **Emmanuel Bonjour, Louis Bochirol** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On a déterminé le spectre d'énergie Wigner libérée entre 78 et 500°K, par des graphites polycristallins ayant subi des irradiations neutroniques à 78°K. On a mis en évidence qu'en plus des « pics » connus à 200 et 450°K, il en existe deux autres à 300 et 380°K.

Les défauts créés dans le réseau cristallin par suite de bombardement aux neutrons ont pour effet un accroissement important de l'énergie interne du graphite. L'analyse thermique différentielle permet, par un recuit progressif à des températures supérieures à celle d'irradiation, de déterminer le spectre d'énergie libérée graduellement en fonction de la température.

C'est ainsi qu'après irradiation à l'ambiante, ou à des températures voisines, de nombreux auteurs ont observé un maximum d'énergie restituée vers 470°K (1).

Peu d'expériences ont été faites jusqu'ici sur des échantillons irradiés à basses températures. Celles d'Austerman (2) étaient relatives à des irradiations effectuées à Brookhaven au cours desquelles la température des échantillons fluctuait entre 78 et 125°K. Mettant à profit la possibilité que nous avons dans la pile Mélusine de pouvoir faire des irradiations de longue durée à température fixe (78°K) (3), nous avons irradié dans ces conditions des graphites polycristallins de qualité nucléaire (type $G_2$) jusqu'à des doses de $0{,}9.10^{19}$ n/cm$^2$ (exprimées en neutrons rapides d'énergie supérieure à 1 MeV, et mesurées par comptage de détecteurs Nickel) (4).

La méthode de mesure utilisée est connue (2). Nous avons mesuré la différence de température $\Delta\theta$ entre l'échantillon et l'enceinte chauffée graduellement (2°C/mn) ainsi que la température $\theta$ de l'échantillon, puis avons repris la même expérience sur l'échantillon recuit.

L'augmentation relative de chaleur spécifique due à l'irradiation est peu élevée (5) et l'on peut négliger sa variation au cours du revenu; il est alors possible grâce aux deux analyses thermiques successives, d'éliminer des formules le coefficient d'échanges $h$ (indépendant de $\Delta\theta$ aux faibles écarts de température en raison de la petitesse de l'enceinte). On évalue ainsi quantitativement l'énergie dégagée en fonction de la température en utilisant les valeurs connues de $c$ (6).

Si la vitesse d'échauffement est suffisamment faible, le résultat est indépendant des conditions expérimentales : nous avons trouvé des spectres identiques avec des vitesses d'échauffement comprises entre 1,5 et 2,5°C/mn. La figure représente les spectres d'énergie obtenus pour

deux doses distinctes; on constate l'existence de quatre maximums d'énergie bien définis, et situés respectivement aux températures suivantes : 200, 300, 380 et 450°K.

Le pic 200°K a déjà été observé par Austerman, et celui de 450°K correspond approximativement au pic obtenu systématiquement lors d'irradiations au voisinage de l'ambiante que nous avons signalé ci-dessus. Il apparaît ainsi que le processus de guérison reste similaire dans la plage de températures voisines de 450°K, malgré des conditions d'irradiation très différentes.

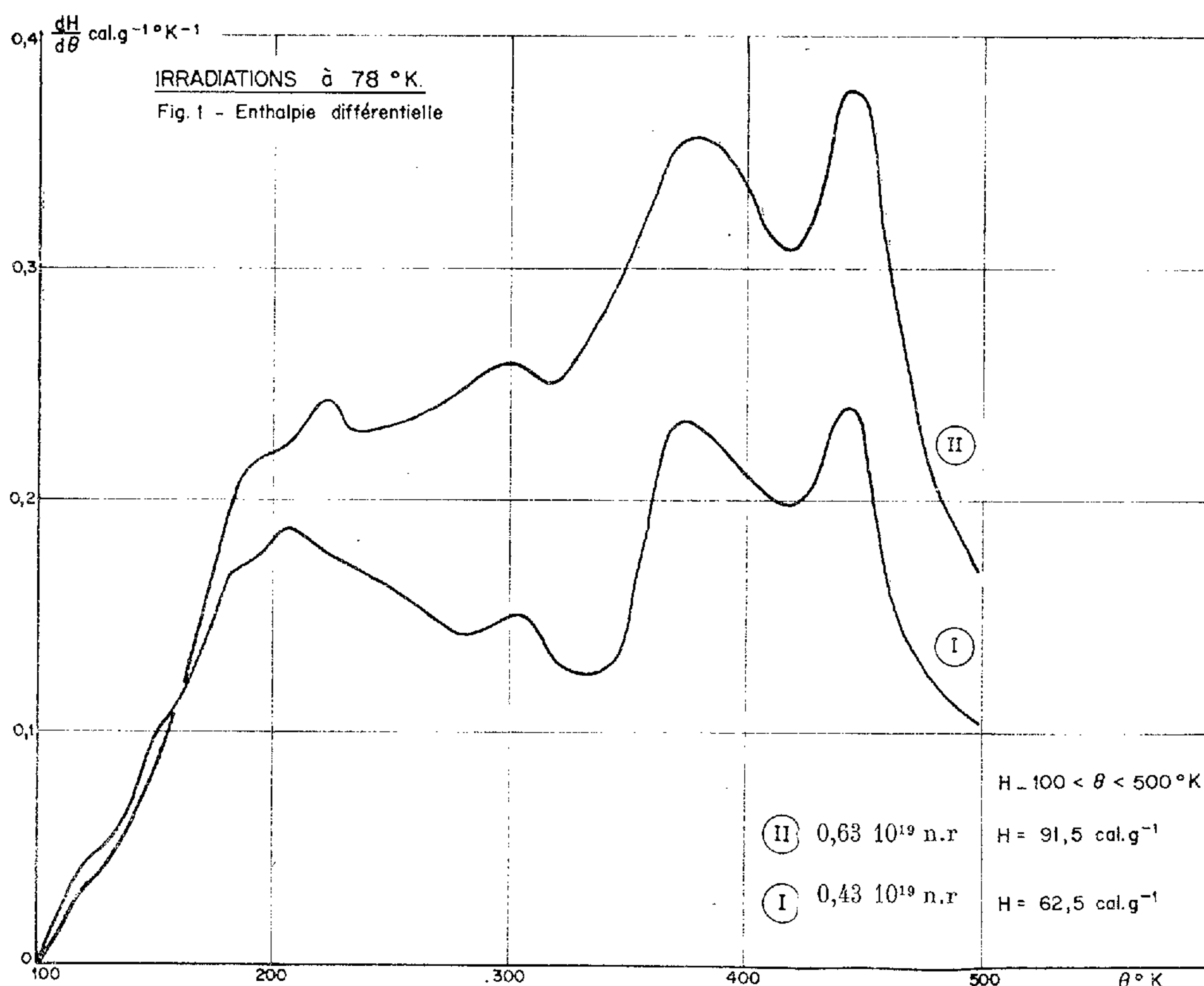


Fig. 1 - Enthalpie différentielle

L'existence d'un autre pic voisin de l'ambiante, que nous localisons à 300°K, avait été présumée par Austerman qui le situait vers 275°K, mais n'avait pas poussé ses mesures assez haut en températures pour le caractériser.

Le maximum situé à 380°K n'avait jamais été mis en évidence. Il est plus étalé, et sa contribution à l'énergie totale semble importante. Il n'apparaît pas sur des graphites irradiés au voisinage de l'ambiante pour lesquels on note en général un déclenchement de la libération d'énergie vers 380°K, c'est-à-dire bien au-dessus de la température d'irradiation. Dans notre cas cette température de seuil se situe à 100°K, c'est-à-dire avec un décalage de 20° seulement. Il est à craindre d'ailleurs que nos

propres expériences ne permettent pas d'apprécier à sa juste valeur la libération d'énergie qui se produit en dessus de 100°K, marquée par une simple inflexion sur nos courbes. Notons seulement que, pour des doses dépassant $0,9.10^{19}$ n/cm$^2$, cette libération d'énergie devient tellement importante qu'elle déclenche un recuit spontané non contrôlable.

On remarquera enfin que les énergies totales déduites de l'intégration des courbes sont 62,5 et 91,5 cal/g et proportionnelles à 1 % près aux doses de neutrons rapides reçues. Une pareille linéarité avait été antérieurement signalée, mais pour des doses plus faibles.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) A. H. COTTRELL et all., Comm. P 2485, Genève, 1958.

(2) S. B. AUSTERMAN, N. A. A.-S. R.-1564, 1956.

(3) L. BOCHIROL, J. DOULAT et L. WEIL, Rapport C. E. A. n° 1827, 1961.

(4) Y. DROULERS et M. WOEHRLÉ, Communication personnelle.

(5) B. B. GOODMAN, L. MONPETIT et L. WEIL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 956.

(6) W. DE SORBO et W. H. TYLER, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1660.

*(Centre d'Études nucléaires, Grenoble.)*

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres électroniques à basse température du durène cristallisé.* Note (*) de M. **Marcel Bénarroche**, transmise par M. Auguste Rousset.

Étude des spectres d'absorption et de fluorescence du durène à 20 et à 4°K. L'abaissement de température produit un dédoublement des raies.

Le cristal de durène a été étudié par de nombreux auteurs ([1]) à ([4]). Un des articles les plus récents dans le domaine de l'absorption et de la fluorescence dû à Mac Clure et Schnepp ([5]) constitue une étude assez complète. Le cristal a été étudié à 20°K en absorption comme en fluorescence. Sa structure est monoclinique et appartient au groupe $C_{2h}$ ([6]), ([7]). L'étude des spectres en lumière polarisée a montré que les deux composantes (selon l'axe de symétrie et perpendiculaire à cet axe) sont identiques.

En absorption, le spectre n'est pas très bien résolu. Les fréquences vibrationnelles (700, 1248 et 444 $cm^{-1}$) sont accompagnées de structures fines (38,65 et 110 $cm^{-1}$).

En fluorescence Mac Clure avait rencontré deux difficultés : l'origine n'était pas très bien définie et surtout les fréquences de vibration étaient très loin de concorder avec celles déduites de l'effet Raman.

J'ai repris cette étude à 20 puis à 4°K. J'ai utilisé, en absorption, une source de Chalonge et un spectrographe Huet U. V. 120; en fluorescence, une lampe Philips S. P. 500, un filtre de chlore et un spectrographe à prisme de silice Hilger médium. En absorption le cristal était obtenu par refroidissement lent d'une goutte de durène fondu entre deux disques de silice fortement pressés. L'étude de ce cristal entre nicols croisés permet de définir les zones monocristallines, d'avoir une idée de leurs épaisseurs (de l'ordre de 1 μ) et enfin de déterminer les lignes neutres (ce qui permet l'étude en lumière polarisée). Un prisme de Wollaston, placé devant la fente, sur laquelle on forme l'image du cristal, sépare les deux composantes polarisées horizontalement et verticalement.

Le refroidissement est obtenu par l'hydrogène ou l'hélium liquides grâce à un cryostat spécial ([8]). En absorption, les deux composantes en lumière polarisée sont quasi identiques. Les spectres sont bien mieux résolus à 4 qu'à 20°K; cependant il n'y a pas de déplacement notable du spectre ni de variation appréciable des fréquences vibrationnelles.

J'ai retrouvé, à peu de chose près, les résultats de Mac Clure et Schnepp : quatre fréquences de vibration : 445, 695, 950 et 1246 $cm^{-1}$, les plus importantes étant la seconde et la dernière. On note, de plus, l'existence de fréquences excitoniques : 40, 70, 111 et 183 $cm^{-1}$. Sur 38 raies observées une seule n'a pas été expliquée (36 191 $cm^{-1}$). L'origine se situe vers 35 817 $cm^{-1}$ et avec les fréquences vibrationnelles

adoptées les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées ne dépassent jamais 5 $cm^{-1}$.

Contrairement aux spectres d'absorption, les spectres de fluorescence à 20 et 4°K sont très différents.

A 20°K, j'ai approximativement retrouvé un spectre ayant l'allure de celui de Mac Clure et Schnepp. Néanmoins, contrairement à ces auteurs, je trouve que les origines ne sont pas les mêmes en absorption et en fluorescence : 35 817 $cm^{-1}$ en absorption, 35 783 $cm^{-1}$ en fluorescence.

Enfin, si je dénombre effectivement un peu moins de vibrations qu'eux, les 20 raies trouvées sont toutes sauf une expliquées avec seulement trois fréquences de vibration : 508, 735 et 1262 $cm^{-1}$, qui sont exactement les fréquences des vibrations les plus intenses du spectre Raman du durène.

L'aspect du spectre de fluorescence est complètement changé dans l'hélium liquide. Les raies se présentent toutes sous forme de doublets : les deux composantes également fines et intenses sont distantes de 53 $cm^{-1}$. De plus, les raies correspondant à la fréquence de vibration 508 $cm^{-1}$, trouvées dans le spectre à 20°K, disparaissent ici. L'origine, qu'on attend double ($\nu' = 35\ 786$ $cm^{-1}$; $\nu'' = 35\ 733$ $cm^{-1}$) n'a pas pu être vue directement. Néanmoins, l'étude de l'absorption sur une lame épaisse, fait apparaître une raie de faible intensité, de fréquence 35 790 $cm^{-1}$. On notera que l'une des origines (35 786 $cm^{-1}$), ainsi que les raies de plus haute fréquence de vibration dans chacun des doublets, correspondent à très peu près aux raies existant à 20°K.

L'abaissement de température se traduit donc par l'apparition de raies de fréquences légèrement inférieures aux précédentes (53 $cm^{-1}$).

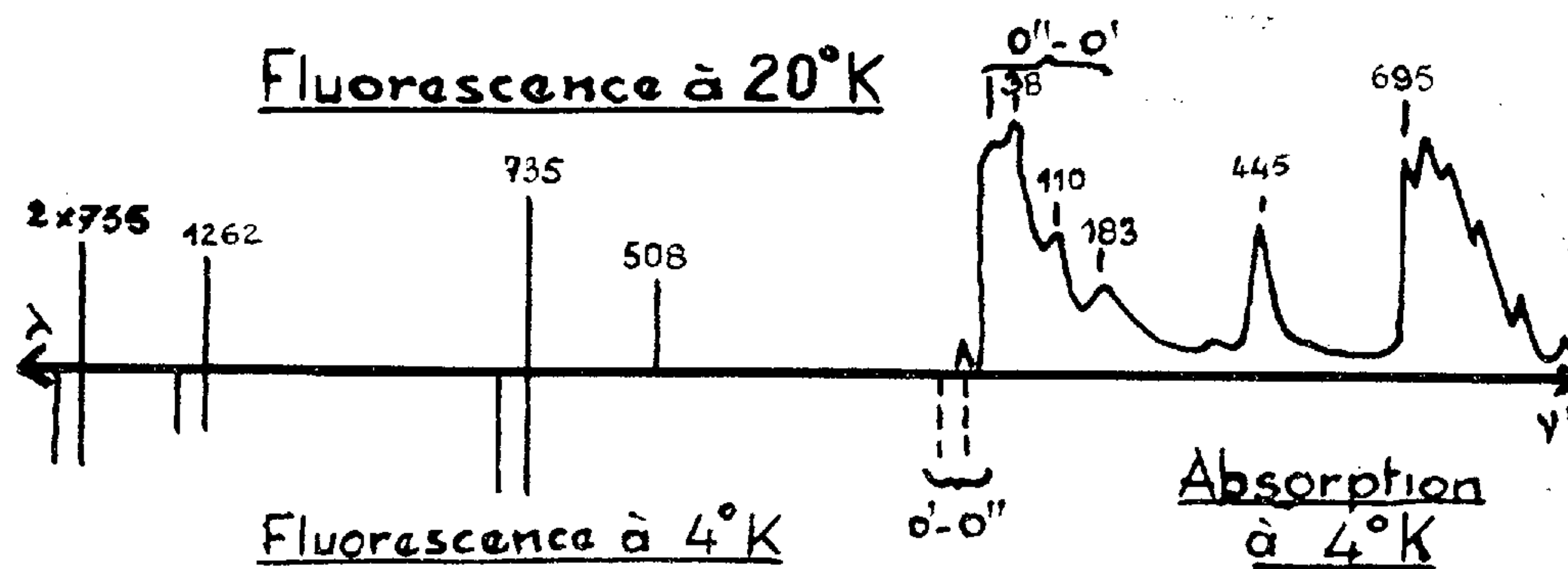
Le tableau et la figure ci-dessous résument tous ces résultats.

| | Absorption. | | | Fluorescence | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 20° K. | | 4° K. |
| | Mac Clure (20° K). | Présent travail (4° K). | Fréquences Raman (⁹). | Mac Clure. | Présent travail. | Présent travail. |
| Origine ....... | 35 823 | 35 817 | | 35 818 | 35 783 | 35 786-35 733 |
| Vibrations..... | 444 | 445 | 508 | 475 | 508 | |
| | 709 | 695 | 735 | 745 | 735 | 737 |
| | 950 | 951 | 735 + 260 ? | | | |
| | 1 248 | 1 246 | 1 262 | 1 280 | 1 262 | 1 264 |

*En conclusion*, on notera que le changement observé en fluorescence entre les spectres à 20 et 4°K ne peut pas être dû à un changement d'état cristallin puisque les spectres d'absorption ne changent guère entre ces deux températures.

D'autre part, les spectres que j'ai obtenus me semblent bien mieux résolus que ceux de Mac Clure et Schnepp et surtout j'ai retrouvé en fluorescence des fréquences de vibration très voisines de celles obtenues en diffusion Raman.

Bien qu'il n'y ait pas coïncidence avec les premières raies du spectre d'absorption, il semble raisonnable de penser que la séparation en deux composantes de la transition O'-O'' indique que la fluorescence a une origine excitonique.




Enfin on remarquera la ressemblance entre le spectre d'absorption du durène et celui du benzène ([10]) : la transition O''-O' (comprenant sept raies excitoniques pour le benzène, cinq pour le durène) a le même aspect dans les deux cas; d'autre part, on note le nombre remarquablement petit des vibrations qui interviennent tant en absorption qu'en fluorescence.

On est donc en droit de se demander si, du point de vue des électrons $\pi$ tout au moins, la symétrie de la molécule est beaucoup altérée par le remplacement des hydrogènes par des groupements $CH_3$.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) D. H. Whiffen, *Spectrochem. Acta*, 7, 1955, p. 253.
(2) Kovner, *Optika y Spectroskopiya*, 1, 1956, p. 348.
(3) Broude, *Optika y Spectroskopiya*, 5, 1958, p. 113.
(4) C. G. Cannon et G. B. Sutherland, *Spectrochem. Acta*, 4, 1951, p. 372.
(5) *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 874.
(6) J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), A 141, 1933, p. 594.
(7) J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), A 142, 1933, p. 659.
(8) P. Pesteil et R. Philip, *Cryogenics*, 1, 1960, p. 49.
(9) K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz, *Monatz. Chem.*, 65, 1934, p. 6.
(10) A. Zmerli, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.

(*Laboratoire de Physique, P. C. B.* 1, *Faculté des Sciences, Marseille.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Méthode rapide d'évaluation des quantités de strontium 90 et d'yttrium 90 présentes dans une source où ces deux radioéléments ne sont pas nécessairement en équilibre radioactif.* Note (*) de MM. **Jean Bourrier**, **Pierre Bovard** et **André Grauby**, transmise par M. Francis Perrin.

Les auteurs décrivent une méthode d'évaluation des concentrations en $^{90}Sr$ et $^{90}Y$ fondée sur la différence des énergies β de ces corps. Elle permet de résoudre d'une façon simple et rapide et sans appareillage spécial quelques problèmes concernant des sources de $^{90}Sr$ où ce radioélément n'est pas nécessairement en équilibre radioactif avec son descendant le $^{90}Y$.

Lorsqu'on étudie la fixation du $^{90}Sr$ par les sols, on fait percoler une solution de $^{90}Sr$ en équilibre avec $^{90}Y$ son descendant. Il importe alors de déterminer très rapidement l'activité du liquide percolé sans attendre que l'équilibre se soit rétabli. La fixation par le sol présente en effet un caractère sélectif et le nombre total d'impulsions mesurées varie alors au cours du temps et ne traduit pas la composition du mélange.

A cet effet nous avons utilisé l'influence sur le rendement de comptage de la différence des spectres β de ces deux radioéléments. Si $k_1$ et $k_2$ d'une part, $l_1$ et $l_2$ d'autre part désignent, dans une géométrie bien déterminée, les rendements du $^{90}Sr$ et du $^{90}Y$, selon qu'il y aura ou non interposition d'un écran donné, les nombres d'impulsions C et D observées par unité de temps sont fournis par

$$(1)\quad \begin{cases} k_1\lambda_1 x_1 + k_2\lambda_2 x_2 = C, \\ l_1\lambda_1 x_1 + l_2\lambda_2 x_2 = D, \end{cases}$$

$\lambda_1$, $\lambda_2$, constantes radioactives du $^{90}Sr$ et du $^{90}Y$;
$x_1$, $x_2$, nombres de noyaux actifs du $^{90}Sr$ et $^{90}Y$ présents.

Une source étalon de $^{90}Sr + {}^{90}Y$ en équilibre radioactif, d'activité 2 A, fournira de la même façon :

$$(2)\quad \begin{cases} k_1\lambda_1 n_1 + k_2\lambda_2 n_2 = c, \\ l_1\lambda_1 n_1 + l_2\lambda_2 n_2 = d, \end{cases}$$

avec

$$\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 = A.$$

On tire de (1) et (2) après avoir posé

$$\lambda_1 x_1 = \xi_1;\ \lambda_2 x_2 = \xi_2;\ \frac{k_2}{k_1} = k;\ \frac{l_2}{l_1} = l$$

$$(3)\quad \xi_1 = \frac{A}{l-k}\left[l(1+k)\frac{C}{c} - k(1+l)\frac{D}{d}\right];\qquad \xi_2 = \frac{A}{k-l}\left[(1+k)\frac{C}{c} - (1+l)\frac{D}{d}\right].$$

Quant à l'activité X qui sera observée quand l'équilibre radioactif sera réalisé, elle est évidemment égale à 2 $\xi_1$.

Le problème, d'ordre essentiellement pratique, consiste à déterminer soit $\xi_1$ et $\xi_2$ (ou plus simplement $\xi = \xi_2/\xi_1$), soit X; il sera résolu si l'on a, au préalable, déterminé $k$ et $l$ (rapports de rendements). Or le taux de comptage d'une source ne contenant que du $^{90}$Sr à l'instant initial $t = 0$, varie suivant l'expression :

$$a(t) = a = (k_1 + \rho k_2)\,\xi_1\, e^{-\lambda_1 t} - k_2 \rho \xi_1\, e^{-\lambda_2 t}, \qquad \text{avec} \quad \rho = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}. \tag{4}$$

En remarquant que $\rho \neq 1$ et $e^{-\lambda_1 t} \neq 1$ (car $\lambda_1 = 2{,}8 \cdot 10^{-6}$ et $\lambda_2 = 1{,}08 \cdot 10^{-2}\ h^{-1}$), deux mesures effectuées successivement à $t$ et à $t' > t$, fourniront

$$k = \frac{1}{\dfrac{a'\, e^{-\lambda_2 t} - a\, e^{-\lambda_2 t'}}{a' - a} - 1}; \qquad l = \frac{1}{\dfrac{b'\, e^{-\lambda_2 t} - b\, e^{-\lambda_2 t'}}{b' - b} - 1} \tag{5}$$

permettant ainsi de déterminer les deux constantes d'appareil, $k$ et $l$. On montre que les meilleures conditions d'application de (5) correspondent à $t \neq 0$ et $t' \sim 2$ à 3 semaines).

La technique est donc simple et il suffit de disposer, pour l'étalonnage, d'une solution préparée par séparation chimique classique ne contenant que du $^{90}$Sr à l'époque $t = 0$.

Cette méthode peut laisser subsister un certain nombre d'erreurs systématiques qu'il convient d'apprécier.

On constate tout d'abord que l'intégration de $t$ à $t + 20$ mn n'altère pas les relations (1) de sorte qu'on peut considérer la composition de la source étudiée comme invariable pendant la durée des comptages. Les erreurs systématiques qui affectent la mesure de $k$ et $l$ sont les suivantes :

1° L'élimination du $^{90}$Y peut, à l'issue de la séparation n'être pas complète ($\xi \neq 0$) et l'on trouve

$$\frac{\Delta k}{k} = -(1 + k)\,\xi;$$

2° L'instant de la séparation est apprécié avec une erreur $\Delta t$ (de l'ordre de quelques minutes) :

$$\frac{\Delta k}{k} = -(1 + k)\,\lambda_2\,\Delta t;$$

3° $\lambda_2$ n'est connu qu'après une certaine approximation :

$$\frac{\Delta k}{k} \sim 10^{-2}\,\Delta\lambda_2;$$

ces erreurs sont de l'ordre de 1/100$^e$ :

4° Dans chaque couple de mesures, la composition de la source varie de la première mesure à la seconde (2 fois 20 mn) et $\Delta\xi_1/\xi_1$ et $\Delta\xi_2/\xi_2$ ont une limite supérieure de l'ordre du 1/100$^e$.

Par contre, les erreurs de pipetage n'interviennent pas et il n'est pas nécessaire de connaître les caractéristiques de l'écran (densité superficielle

par exemple) puisque les calculs ne tiennent compte de ces circonstances que sous forme de rapports. La mesure de $k$ ou $l$ est égalcment entachée d'erreurs accidentelles provenant des fluctuations des comptages : en désignant par $\sigma$ l'écart moyen quadratique,

$$\sigma_k \sim \sqrt{\frac{(l+k)(2+k)}{20a}},$$

cette approximation n'est plus valable pour $\sigma_l$, et l'on doit prendre

$$\sigma_l \sim \frac{1}{\sqrt{20b}}\left(\frac{l}{\frac{b'}{b}-1}\right)^2\sqrt{\frac{b'}{b}\left(1-\frac{b'}{b}\right)}.$$

Les résultats de nos expériences ont fourni :

$$\sigma_k = 0{,}017 \quad \text{pour} \quad k = 2{,}40,$$
$$\sigma_l = 0{,}34 \quad \text{pour} \quad l = 20{,}41.$$

Pour $\xi_1$, $\xi_2$, $\xi$ ou X, les erreurs statistiques ont été évaluées en admettant que les écarts importants sont très peu probables, ce qui a permis de les considérer comme des fonctions linéaires des écarts de $k$ et $l$ (constante d'appareils) et $c$, $d$, C, D (comptages) et d'appliquer le théorème sur la moyenne quadratique d'une somme en admettant la validité de la loi de Poisson.

Voici quelques résultats numériques :

$$\sigma_\xi = 2{,}2.10^{-3}, \quad 1{,}6.10^{-2}, \quad 3{,}7.10^{-2}$$

pour

$$\xi = 4{,}53.10^{-2}, \quad 6{,}14.10^{-1}, \quad 1{,}00$$

$$\sigma_X = 8{,}0.10^{-3}, \quad 1{,}5.10^{-2}$$

pour

$$X = 7{,}37.10^{-1}, \quad 7{,}95.10^{-1}.$$

Le calcul montre encore que ce sont les erreurs dues à la fluctuation statistique qui prennent la part prépondérante et que la source à étudier doit présenter une activité suffisante. Les mesures que nous avons effectuées portaient sur une source fournissant quelques milliers d'impulsions à la minute (sans écran).

En définitive, compte tenu des différentes erreurs, tant systématiques que statistiques, on peut obtenir très facilement un certain nombre d'informations utiles sur une source contenant, au moment de la mesure du $^{90}$Sr et du $^{90}$Y en proportions quelconques avec une marge d'erreurs, si la source étudiée présente une activité suffisante, variant de 5/100$^e$ à 10/100$^e$ environ.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du poids moléculaire de l'anhydride sulfurique en solution dans l'anhydride sulfureux.* Note (*) de M. **Guy Herbert Weinreich**, Mlles **Pierrette Amans** et **Micheline Croissant**, présentée par M. Paul Pascal.

La facilité de dissolution de l'anhydre sulfurique dans l'anhydride sulfureux liquide, quelle que soit la forme de l'anhydride sulfurique, pose la question de l'état moléculaire de la molécule $SO_3$ en solution.

Nous avons pensé utiliser la méthode ébulliométrique de mesure du poids moléculaire. Comme l'écart entre les températures d'ébullition du solvant et du corps dissous (55°C) est nettement plus petit que les 150°C admis comme écart minimal en ébulliométrie ([1]), ([2]), ([3]), nous avons utilisé le terme correctif ([2]), ([3]) (1 — K) recommandé par Glasstone, où K est le rapport de Y, fraction molaire du corps dissous dans la vapeur à celle dans le liquide X.

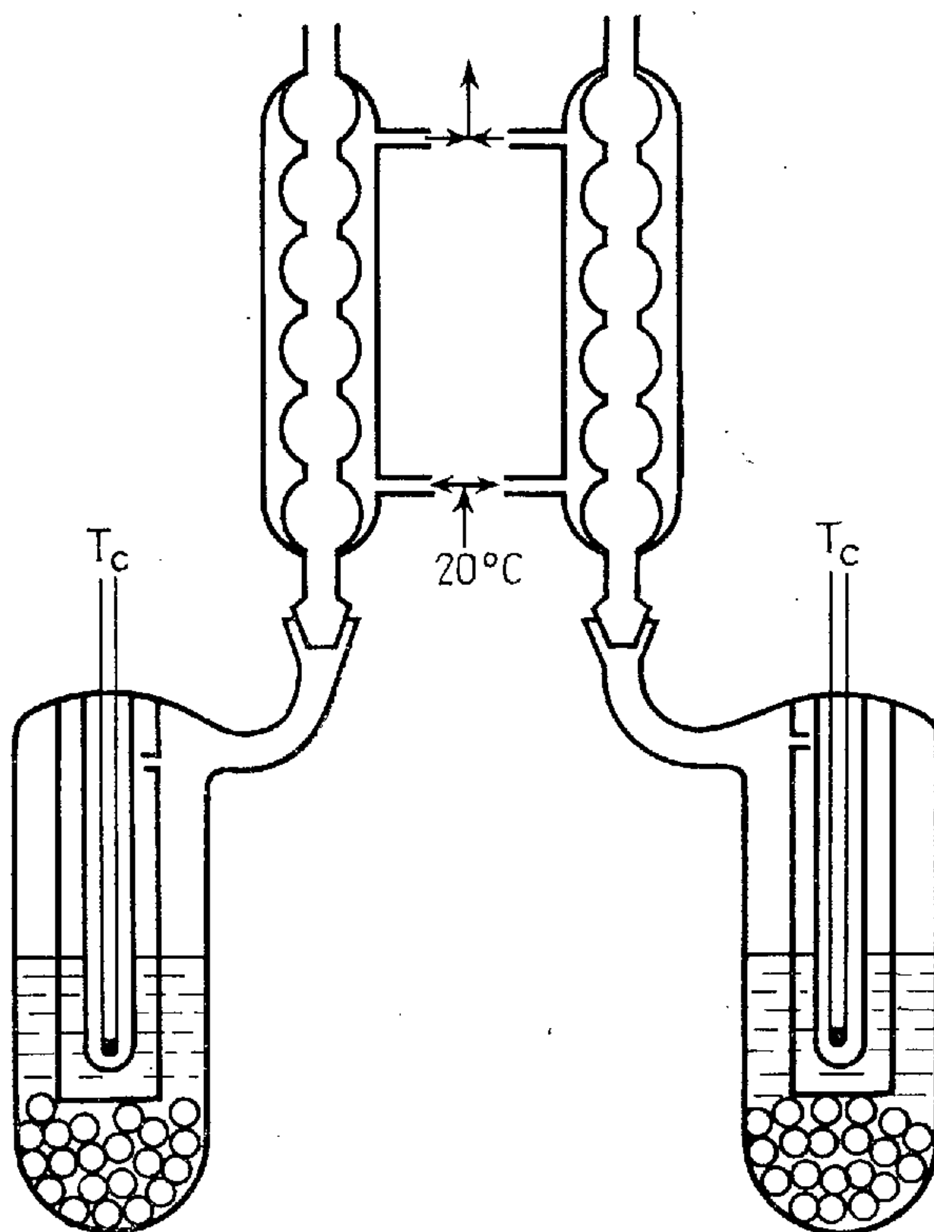



Fig. 1.

La fraction molaire dans la phase liquide est connue et nous admettons pour celle dans la phase gazeuse la valeur du rapport des tensions partielles, celle du $SO_3$ étant calculée par extrapolation des valeurs de Berthoud ([4]) ou Miles ([5]).

L'équation pour l'ébulliométrie devient alors :

$$M = K_c \frac{1000 W_2}{\Delta T W_1}(1 - K),$$

$K_c$, constante ébulliométrique du $SO_2 = 1{,}45$ (1);
$W_2$, poids de $SO_3$;
$W_1$, poids de $SO_2$;
$K = Y/X$ = Fraction molaire en phase gazeuse/Fraction molaire en phase liquide;
$Y = \varepsilon/(P_{atm} - \varepsilon)$;
$\varepsilon$, tension de vapeur de $SO_3$.

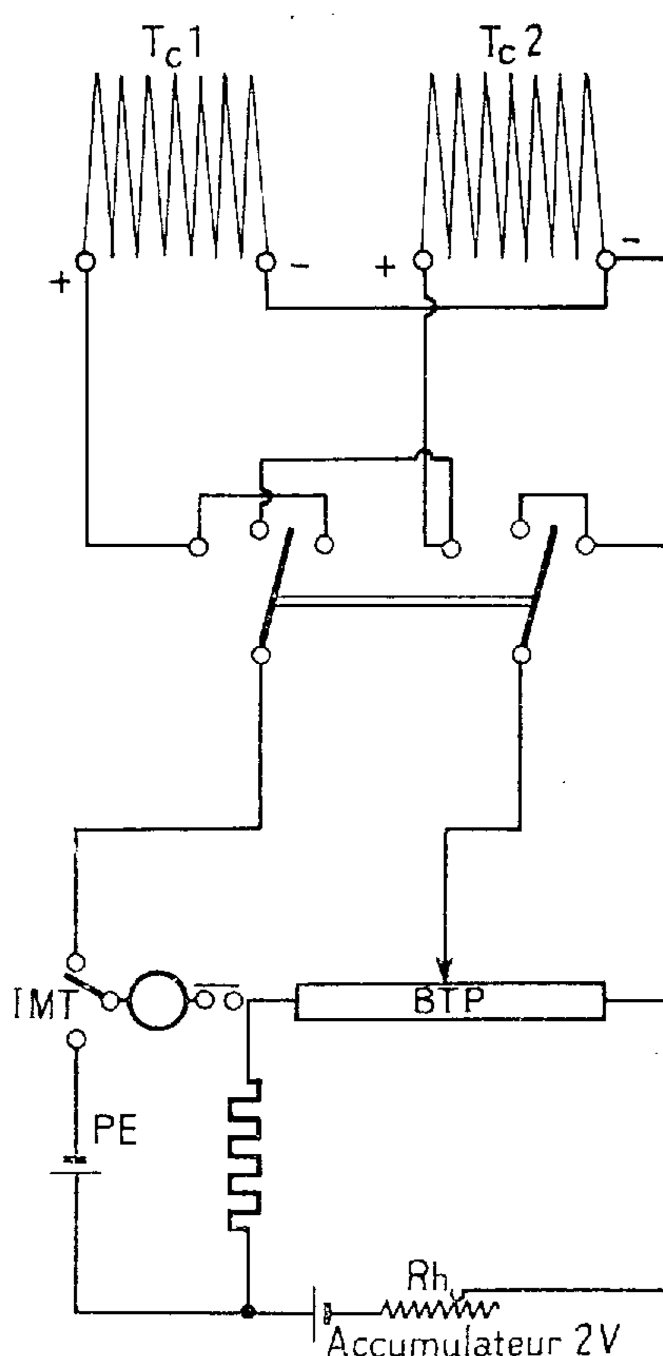



Fig. 2. — Ébulliométrie dans $SO_3$.
Tc 1, Tc 3, thermocouples; I.M.T., inverseur mesure-tarage; P.E., pile Étalon; G, galvanomètre; Rh, rhéostat; B.T.P., boîte à tourelles potentiométriques.

*Partie expérimentale.* — Une première série de mesures, faites dans un ébulliomètre de Nernst avec mesure des températures successives du solvant et de la solution avec un thermomètre Beckmann, nous a permis d'affirmer que le poids moléculaire de l'anhydride $SO_3$ dissous dans $SO_2$ liquide était voisin de 80, c'est-à-dire du monomère quelle que soit la forme ou l'âge de $SO_3$ avant sa dissolution.

| Pourcentage de $SO_3$ dans le mélange. | $\Delta t°$. | $Y = \frac{\varepsilon}{P_{atm} - \varepsilon}$. | $X = \frac{64}{80} \frac{W_2}{W_1}$. | $K = \frac{Y}{X}$. | $M_1 = K_e \frac{1000}{\Delta t} \frac{W_2}{W_1}$. | Poids moléculaire de $SO_3$, $M = M_1(1-K)$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,82... | 0,82 | $\frac{2}{746-2} = 0,00269$ | 0,0403 | 0,066 | 88,4 | 82,5 |
| 6,50... | 1,17 | $\frac{2}{741-2} = 0,00271$ | 0,0556 | 0,0495 | 87 | 82,7 |
| 8,57... | 1,53 | $\frac{2}{746-2} = 0,00269$ | 0,0761 | 0,035 | 88,6 | 85,5 |
| 10,6.... | 1,85 | $\frac{2}{750-2} = 0,00267$ | 0,0949 | 0,028 | 83,3 | 81,0 |

Nous avons amélioré notre dispositif (*voir* schéma) en utilisant deux chaudières identiques l'une contenant de l'anhydride $SO_2$ liquide pur, l'autre la solution de $SO_3$ dans $SO_2$. Les températures sont prises par deux groupes de sept thermocouples chromel-alumel en série qui permettent grâce à un montage en compensation et un galvanomètre à haute sensibilité d'obtenir une sensibilité de $\pm 3\ \mu V$ soit $\pm 0,01°C$. Cette precision qui pourrait encore être améliorée est du même ordre que celle de la détermination de la concentration de $SO_3$ dans $SO_2$. Les températures d'ébullition sont prises individuellement pour contrôle du point d'ébullition de $SO_2$ à la pression atmosphérique au moment de la mesure. Un montage des couples en opposition permet ensuite de mesurer directement la différence des températures. Les solutions sont portées à l'ébullition par un bain de glace.

Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau ci-dessus.

*Conclusion.* — Nous pouvons affirmer que $SO_3$ se trouve en solution dans $SO_2$ sous la forme monomère.

Nos essais établissent en outre la possibilité d'utiliser $SO_2$ comme solvant pour la détermination du poids moléculaire des substances susceptibles de réagir avec l'eau ou d'autres solvants.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) P. Pascal, *Chimie générale*, III Masson et Cie, Paris, 1951, p. 389.

(2) W. Nernst, *Theoretische Chemie*, II, 15e éd., 1926, p. 309.

(3) S. Glasstone, *Texbook of Physical Chemistry*, 2 nd. ed., Mac Millan, London, 1936. p. 637.

(4) Berthoud, *J. Chim. Phys.*, 20, 1923, p. 27 et *Helv. Chim. Acta* 5, 1924, p. 513.

(5) F. D. Miles, H. Niblock et G. L. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 345-356.

(*Institut du Génie Chimique, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode d'identification des combinaisons à fusion non congruente.* Note de Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Paul Pascal.

Il est souvent difficile de préciser la composition d'une phase solide à fusion non congruente qui apparaît dans un système binaire. L'étude calorimétrique des invariants (Tammann) peut se révéler imprécise. On s'adresse alors à l'étude d'un système ternaire en choisissant convenablement le troisième constituant pour éviter une trop grande complication du diagramme d'équilibre. L'étude est faite par établissement d'une isotherme en déterminant la composition des phases solides soit par la méthode des « restes » [Schreinemakers (1)], soit par celle des « ensembles » [Chrétien (2)].

Au lieu de couper le prisme de référence du système ternaire (l'axe des températures est supposé vertical) par un plan horizontal (plan isotherme) on peut aussi bien s'adresser à la section par un plan vertical et travailler par analyse thermique. Un tel procédé ne semble pas avoir été utilisé jusqu'ici pour établir la composition d'une phase solide à fusion non congruente. L'examen de cette nouvelle méthode fait l'objet de la présente Note.

Considérons un système ternaire A-B-C comportant une combinaison binaire D à fusion non congruente. La figure 1 représente sur le triangle de référence des compositions la projection des quatre nappes du diagramme d'équilibre. Coupons par un plan perpendiculaire passant par D; la trace de ce plan sécant est DM. La coupe obtenue est représentée en *b* sur la figure 1. On distingue en HIKL l'intersection des trois nappes et en dessous l'intersection des cinq conoïdes. Les deux conoïdes issus de la verticale D et s'appuyant l'un sur la courbe spatiale $\pi P$ et l'autre sur $\pi\varepsilon$ donnent chacun une intersection horizontale : IQ et KR.

Si au lieu de passer par D le plan sécant passe à proximité (en X ou en Y) les coupes prennent l'aspect représenté en *a* (coupe selon XM) ou en *c* coupe selon YM). Les deux intersections IQ et KR cessent d'être horizontales et se courbent.

On voit que dans le cas d'une incertitude sur la combinaison D avec trois compositions possibles : X, D ou bien Y, il suffit d'étudier par analyse thermique les trois coupes correspondantes. Dans l'exemple envisagé c'est le conoïde coupé en KR qui est le plus intéressant à exploiter. Avec les formules erronées X ou Y il prend l'aspect K'S (en *a*) ou K″V (en *c*). Une série de mélanges alignés sur MD donnera par analyse thermique à l'échauffement, immédiatement après le palier de l'eutexie ternaire $\varepsilon$, un premier accident thermique observé à température constante (KR).

Cette méthode est sensible et susceptible d'une bonne précision. Je l'ai appliquée dans le cas de l'étude de l'hydrate du carbonate de potassium :

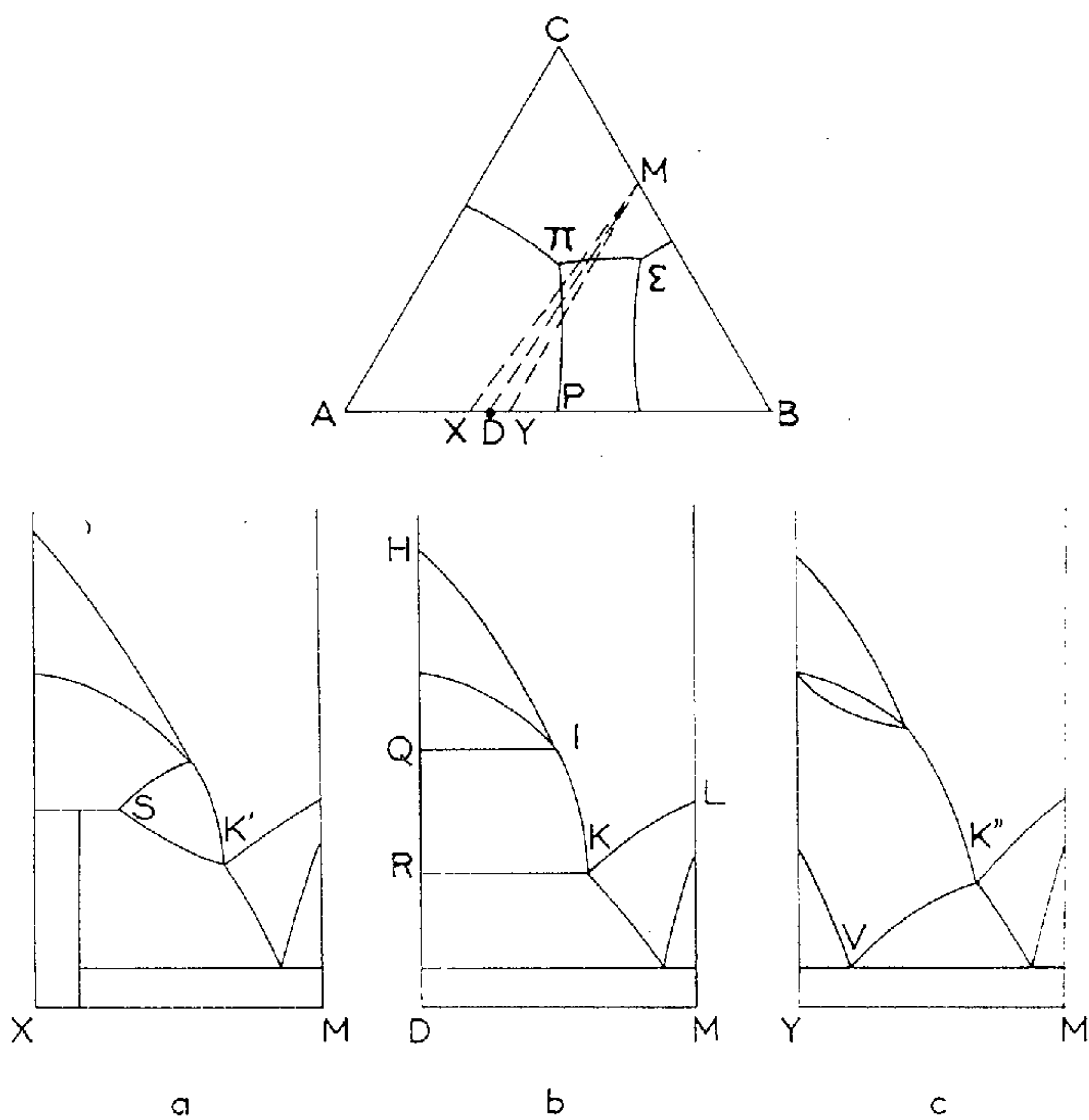

C
M
π
ε
A
P
B
X D Y
H
Q
I
S
K'
L
R
K
K''
V
X
M
D
M
Y
M
a
b
c

Fig. 1.

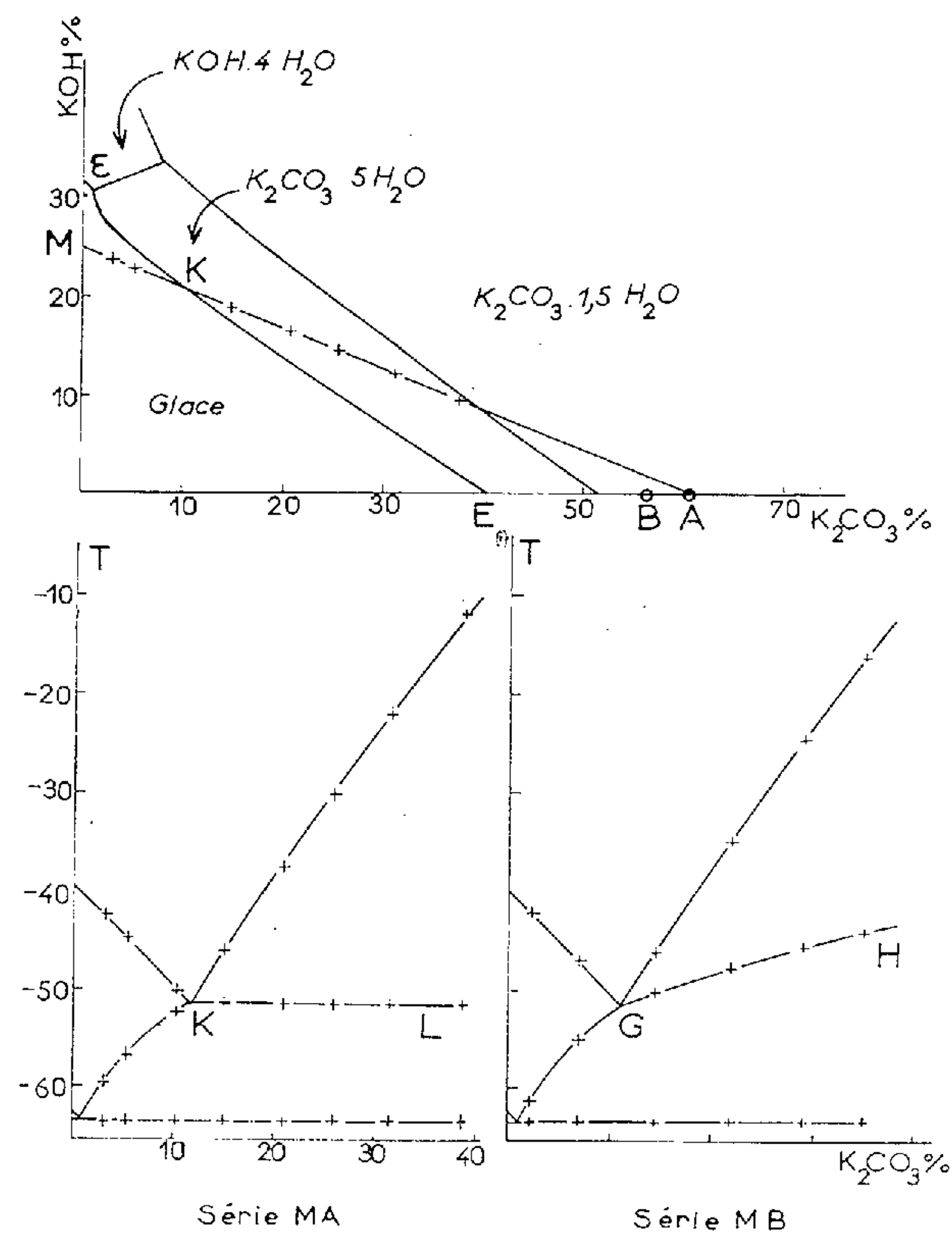

KOH %
KOH.4 $H_2O$
ε
$K_2CO_3$ 5 $H_2O$
M
K
$K_2CO_3$.1,5 $H_2O$
Glace
E
B
A
$K_2CO_3$ %
T
K
L
G
H
Série MA
Série MB

Fig. 2.

$K_2CO_3.5H_2O$. J'ai en effet montré, en collaboration avec A. P. Rollet et R. Cohen-Adad (3) que la formule de cet hydrate à fusion non congruente, n'était pas $6H_2O$ comme l'avaient affirmé Hill et Miller (4) qui les premiers mirent en évidence cette phase solide.

Bien que l'étude du système $H_2O$-$K_2CO_3$ ait suffit à l'établissement de la formule $K_2CO_3.5H_2O$, je me suis encore adressée à l'étude du ternaire $H_2O$-$K_2CO_3$-KOH, notamment au tracé de quelques isothermes (— 37, — 30 et — 22°). La méthode des ensembles a confirmé la formule précédente.

J'ai enfin utilisé la méthode de l'intersection du conoïde, qui vient d'être décrite. La figure 2 donne l'aspect des résultats obtenus.

La coupe réalisée selon MA met en œuvre une série de mélanges (sept en tout) obtenus à partir d'une solution de potasse à 25 % (point M) et alignés sur le point A figuratif de la combinaison $K_2CO_3.5H_2O$ ($K_2CO_3$ = 60,56 %). Les résultats fournis par l'analyse thermique directe (méthode de l'échauffement) sont représentés en bas de la figure 2. On distingue au-dessus de l'eutexie ternaire ε (glace + $KOH.4H_2O$ + $K_2CO_3.5H_2O$) l'intersection du conoïde issu de A qui s'appuie sur la courbe spatiale Eε. Cette intersection KL est bien horizontale et la formule $K_2CO_3.5H_2O$ est confirmée.

La contre-épreuve réalisée à l'aide des mélanges MB où le point B représente la composition 56,43 %, qui correspond à la formule $K_2CO_3.6H_2O$ a donné une intersection inclinée GH. Le caractère erroné de la formule en $6H_2O$ est ainsi démontré.

(1) SCHREINEMAKERS, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 76.
(2) CHRETIEN, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 26.
(3) CARBONNEL, COHEN-ADAD et ROLLET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 413.
(4) HILL et MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 673.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption de cyanure sur l'argent en milieu liquide.* Note de M^me **Françoise Cabané-Brouty** et M. **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous nous sommes intéressés dans cette étude au mécanisme de formation et à la stabilité du composé superficiel formé au cours de l'immersion d'une surface métallique d'argent dans une solution contenant des ions cyanure.

Le métal utilisé, de titre nominal 99,999 se présentait sous forme de plaquettes obtenues par laminage. Après traitement sous vide à 850°C pendant 4 h, la surface était polie électrolytiquement dans un bain de composition suivante : KCN, 3 g; AgCN, 3,5 g; $Na_2CO_3$, 3,7 g pour 10 ml de solution. L'échantillon était ensuite porté sous hydrogène à 400°C pendant plusieurs heures. Nous pouvions considérer que ce dernier traitement enlève toute trace de contamination provenant du bain de polissage, point important sur lequel nous reviendrons.

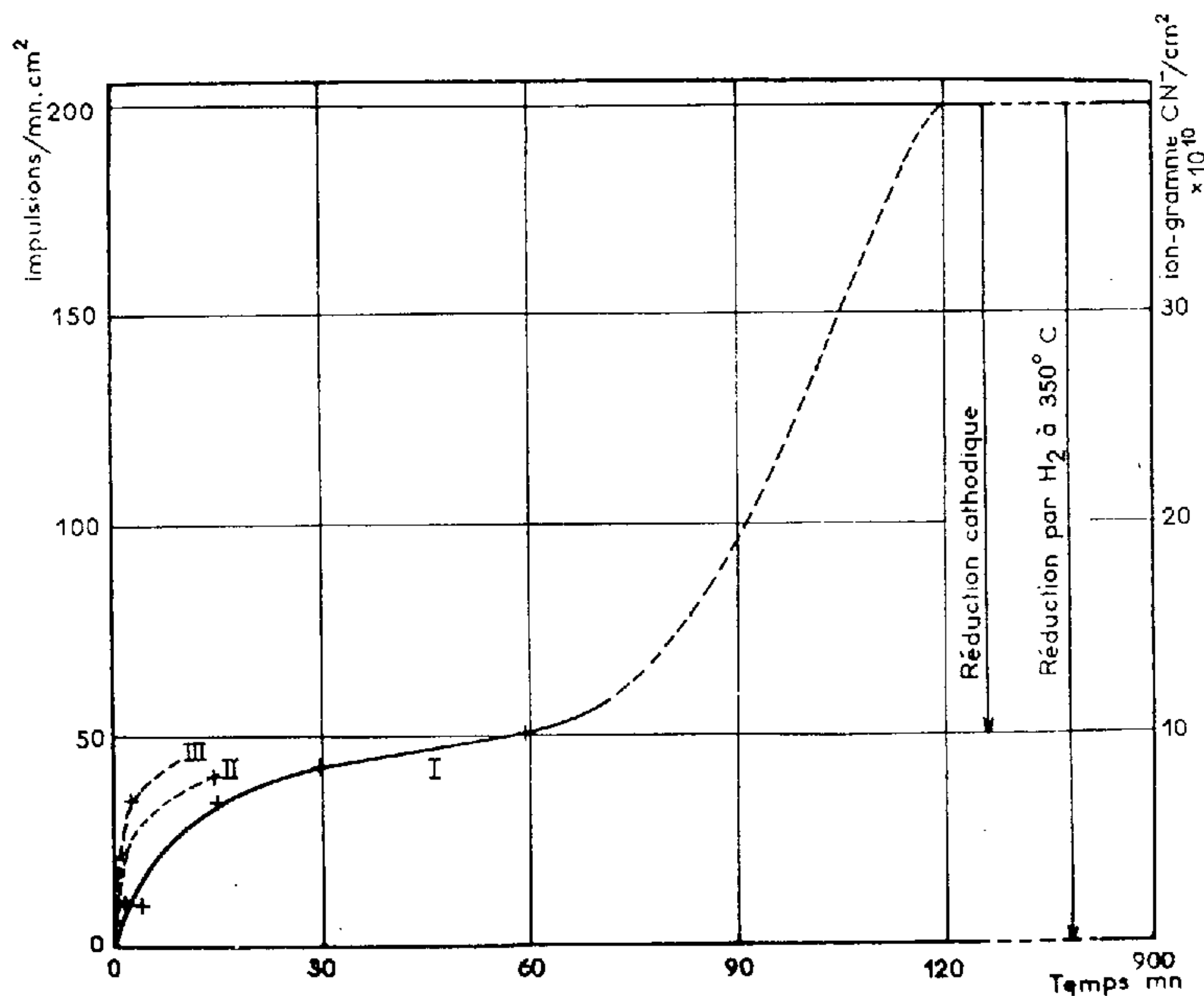
La composition de la solution utilisée pour l'expérience proprement dite était identique à celle du bain de polissage, avec cependant des ions $CN^-$ marqués au $^{14}C$ (activité de la solution : 1 mC pour 10 ml). Il était alors possible d'évaluer avec précision les très faibles quantités de matière fixées, en mesurant l'activité résiduelle de la surface grâce à une méthode analogue à celle mise au point précédemment par Bénard et Laurent (1) et appliquée par l'un de nous à l'étude de la sulfuration du cuivre (2). Les comptages étaient effectués à l'aide d'un compteur de Geigër-Müller à fenêtre mince, après lavage de la surface à l'eau et à l'alcool. L'étalonnage réalisé par dépôts sur une plaquette d'argent de quantités connues de cyanure, permettait de faire correspondre à une activité donnée une quantité de cyanure déterminée. Dans nos expériences, le nombre d'impulsions par minute, mouvement propre déduit, était rigoureusement proportionnel au poids de cyanure fixé. Il y a lieu de remarquer que tous les comptages doivent être effectués dans des conditions identiques, notamment en ce qui concerne la position de l'échantillon par rapport au compteur.

Si l'on suit la cinétique de fixation des ions cyanure en fonction de la durée d'immersion, on obtient la courbe I. Cette courbe présente un premier palier correspondant à un groupement $CN^-$ pour deux atomes d'argent superficiels et un deuxième palier correspondant à deux groupements $CN^-$ par atome d'argent, en supposant la densité des atomes d'argent en surface intermédiaire entre celles des trois faces principales du cube (111), (100), (110) et un taux de rugosité égal à 1 : on attribue dans ces conditions à chaque atome d'argent une superficie égale à 9 $\text{Å}^2$. La valeur trouvée pour le deuxième palier confirme les résultats de Schwabe (3) qui constate dans des conditions proches de celles que nous avons adoptées, un arrêt

de la réaction lorsque la surface a fixé une quantité de cyanure sensiblement équivalente.

Dans nos essais la surface était exposée avant immersion pendant quelques minutes à l'air et se trouvait recouverte, de ce fait, d'une ou plusieurs couches d'oxygène adsorbé. La cinétique observée rend donc vraisemblablement compte de la substitution des ions oxygène par les ions cyanure. En effet, si l'on soumet la surface à une réduction cathodique préalable ou si l'on évite le contact avec l'air après le traitement sous hydrogène, on constate une fixation plus rapide des ions cyanure (courbes II et III).

L'examen de la surface par diffraction électronique sous incidence rasante après cyanuration ne permet pas d'observer d'autre diagramme

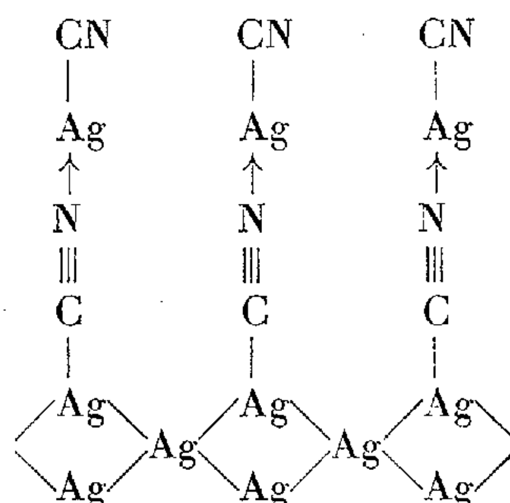



que celui de l'argent. Toutefois lorsque l'échantillon a fixé une quantité de cyanure correspondant au deuxième palier on peut observer après traitement à 120°C sous vide le diagramme de AgCN.

Dans une autre série d'expériences, nous nous sommes placés dans les conditions qui permettent le polissage électrolytique de la surface (composition identique de la solution : tension, 1 V). Le poids de cyanure fixé en surface correspond au premier des deux paliers de la courbe I.

Le premier des deux états de saturation correspond vraisemblablement à la formation d'une monocouche d'ions $CN^-$ adsorbés chimiquement, chaque ion $CN^-$ échangeant une liaison avec deux atomes d'argent superficiels. Quant au deuxième état, on peut supposer qu'il résulte de l'adsorption chimique de l'ion $Ag(CN)_2^-$. On aboutit alors à une représentation

dans laquelle chaque ion Ag $(CN)_2^-$ est lié à un atome d'argent superficiel comme il est indiqué dans le schéma ci-dessous :




Dans cette hypothèse, il faut admettre cependant que le plus petit des deux paramètres définissant les dimensions de l'ion $CN^-$ est inférieur au diamètre 2,89 Å de l'atome d'argent dans le cas le plus défavorable du point de vue stérique d'une adsorption sur la face (111). Ceci ne semble pas impossible puisque dans un composé comme LiCN, la valeur de ce paramètre est sensiblement égale à 2,7 Å.

La moins grande stabilité de ce deuxième type de liaison est mise en évidence par la réduction cathodique. Ce traitement permet en effet, à partir du deuxième état de saturation, de retrouver le premier mais se révèle insuffisant pour reconstituer le métal nu.

Si l'on veut obtenir une surface d'argent exempte de contamination après polissage électrolytique dans le bain de cyanure, il faut donc faire appel à un autre procédé. Nous avons pu constater qu'un traitement dans l'hydrogène au-dessus de 300°C éliminait toute trace de cyanure, ce qui justifie la méthode adoptée dans ces expériences pour obtenir une surface d'argent initialement propre.

(1) J. Bénard et J.-F. Laurent, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 378.
(2) J. Oudar, *Métaux, Corrosion et Industries*, nos 423, 424, 1960, p. 397 et 455.
(3) K. Schwabe, K. Wagner et Ch. Weissmantel, *Z. Phys. Chem.*, 206, 1957, p. 309.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E. N. S. C. P.,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la réaction d'équilibre entre les halogénures de terres rares et le magnésium en milieu fondu.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Paul Caro**, présentée par M. Georges Chaudron.

Trombe et Mahn [1], [2] ont montré que l'action du magnésium fondu sur les halogénures de terres rares également fondus pouvait conduire à des alliages relativement riches en métaux rares (11 à 12 % pour les chlorures, de 9 à 29 % pour les fluorures).

Ces résultats semblent, *a priori*, en contradiction avec les données thermodynamiques récentes, les énergies libres de formation des halogénures étant, à toutes températures, plus négatives pour les terres rares que pour le magnésium.

Les constantes d'équilibre $K_{\text{éq}}$ de la réaction de déplacement étant toujours très faibles (de l'ordre de $10^{-8}$ à $10^{-13}$) [3], [4], [5], le titre en métal rare dans le magnésium devrait rester très bas. A l'appui de ce qui précède, signalons que Ginell [6] est parvenu à extraire totalement les lanthanides, produits de fission indésirables, d'un bain de bismuth par échange avec du chlorure de magnésium.

Nous nous proposons, dans ce travail, d'expliquer les résultats de Trombe et Mahn en effectuant un calcul précis des conditions de l'équilibre pour un certain nombre de leurs expériences rappelées dans le tableau I (action du magnésium sur le chlorures de néodyme et de gadolinium).

Tableau I.

| Essai n° | Matières premières. Mg. | $Cl_3Nd$. | Température (°C). | % Nd dans alliage partie infér. | partie sup. | Rendement (%). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3..... | 25 g | 25 g à 30 % Cl K | 805 | 11 | 10,7 | 27 |
| 18..... | 25 | 25 g $Cl_3Nd$-$Cl_2Mg$ | – | 2,0 | 1,9 | 5 |
| 10..... | 25 | 25 g à 30 % ClK | 700 | 9,6 | 8,8 | 24 |
| 20..... | 25 | 25 g à 60 % Cl K-Cl Na + 25 g Cl K-Cl Na | 805 | 9,37 | 9,32 | 42 |
| | Mg. | $Cl_3Gd$. | | % Gd dans alliage. | | |
| 13..... | 25 g | 25 g à 60 % eutectique Cl K-Cl Na | 708 | 8,7 | 8,5 | 39 |
| 11..... | 25 | 25 g à 60 % eutectique Cl K-Cl Na | 765 | 10,5 | 10,4 | 47 |
| 14..... | 25 | 25 g à 60 % eutectique Cl K-Cl Na | 870 | 8,0 | 7,9 | 36 |
| 16..... | 25 | 25 g à 60 % eutectique Cl K-Cl Na + 25 g eutect. Cl K-Cl Na | 765 | 12,1 | 10,6 | 51,5 |

A étant les activités des sels et des métaux dans leurs phases respectives, on a

$$K_{éq} = \frac{[A_{MgX_2}]^3 . [A_{Ln}]^2}{[A_{Mg}]^3 . [A_{LnX_3}]^2} \qquad (1)$$

ou encore, en séparant le terme de masse $K_m$ et le terme des coefficients d'activité $K_f$ :

$$K_{éq} = K_m . K_f = \frac{[N_{MgX_2}]^3 . [N_{Ln}]^2}{[N_{Mg}]^3 . [N_{LnX_3}]^2} \frac{(f.MgX_2)^3 . (f.Ln)^2}{(f.Mg)^3 . (f.LnX_3)^2}, \qquad (2)$$

où N représente les fractions molaires dans les phases considérées et $f$ les coefficients d'activité.

Le terme $K_m$ est calculé d'après les données du tableau I. Pour l'évaluation du terme $K_f$, nous avons pris les coefficients d'activité des métaux dans la phase métallique égaux à 1, puisqu'il n'existe pas, entre eux, d'affinité chimique particulière. Les coefficients d'activité des chlorures de magnésium et de terres rares dissous ont été calculés à partir des mesures de Yang et Hudson (7) donnant le potentiel minimal nécessaire pour la décomposition électrolytique d'un chlorure fondu, lequel est voisin du potentiel d'électrode, à l'équilibre, d'une cellule galvanique métal-chlore. Les mesures de Yang et Hudson portaient sur des chlorures de terres rares ou de magnésium dissous dans l'eutectique fondu LiCl-KCl, milieu très voisin de celui utilisé dans la plupart des expériences de Trombe et Mahn (NaCl-KCl). Ces mesures permettent de calculer l'activité du chlorure dissous et, partant, son coefficient d'activité, si le potentiel théorique est connu, ce qui est le cas pour le magnésium. Pour les chlorures de terres rares, nous avons calculé ce potentiel d'après les valeurs des énergies libres de formation données par Glassner (3) et Spedding (4), (5).

Le tableau II résume les résultats obtenus. On voit qu'un accord tout à fait convenable, étant donné l'incertitude des données thermodynamiques, existe entre les valeurs de $K_{éq}$ théorique et celles de $K_{éq}$ calculées d'après les expériences citées. Ceci est dû à la *faible valeur de* $K_f$ *qui permet des échanges importants entre les phases, bien que la constante d'équilibre soit très faible.* $K_f$ est, par ailleurs, sensiblement constant sur un grand intervalle de concentrations.

A partir de l'équation (2), il est possible de calculer des abaques qui donnent directement la fraction molaire N de la terre rare dans un alliage en fonction des conditions initiales, c'est-à-dire du nombre de moles M de magnésium, du nombre de moles $a$ de sel rare initial et du nombre de moles $n$ de sels diluants. Ces quantités sont, en effet, reliées entre elles par des expressions de la forme

$$\frac{27}{8}\left[\frac{M}{a}\right]^3 \frac{K_{éq}}{K_f}(N)^5 = \frac{1}{2}\left[N\frac{M}{a}\right]^3 + \left[N\frac{M}{a}\right]^2\frac{n}{a} - \left[N\frac{M}{a}\right]\left(\frac{3}{2}+2\frac{n}{a}\right) + \frac{n}{a} + 1.$$

La concentration de l'alliage ne dépend donc que de $M/a$, $n/a$ et $K_{éq}/K_f$.

TABLEAU II.

*Échange* $Cl_3$ Nd-Mg.

| Essais | n° 3. | n° 18. | n° 10. | n° 20. |
|---|---|---|---|---|
| $N_{Mg}$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $N_{Nd}$ dans Mg | 0,0201 | 0,00343 | 0,0168 | 0,0171 |
| $N_{Cl_2Mg}$ | 0,154 | 0,55 | 0,137 | 0,0293 |
| $N_{Cl_3Nd}$ | 0,277 | 0,45 | 0,290 | 0,0269 |
| *f*. Mg | 1 | 1 | 1 | 1 |
| *f*. Nd dans Mg | 1 | 1 | 1 | 1 |
| *f*. $Cl_2Mg$ | 0,05 | 0,8 | 0,04 | 0,03 |
| *f*. $Cl_3$ Nd | 0,1 | 0,8 | 0,1 | 0,06 |
| T°K | 1075. | 1078. | 973. | 1078. |
| $\log_{10} K_{éq}$ calculé | −6,62 | −4,50 | −7,32 | −7,12 |
| $\log_{10} K_{éq}$ théorique | −6,73 | −6,73 | −7,60 | −6,73 |

*Échange* $Cl_3$ Gd-Mg.

| Essais | n° 15. | n° 11. | n° 14. | n° 16. |
|---|---|---|---|---|
| $N_{Mg}$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $N_{Gd}$ dans Mg | 0,0144 | 0,0175 | 0,0132 | 0,0194 |
| $N_{Cl_2Mg}$ | 0,0821 | 0,0982 | 0,0759 | 0,0453 |
| $N_{Cl_3Gd}$ | 0,0854 | 0,0739 | 0,0900 | 0,0284 |
| *f*. Mg | 1 | 1 | 1 | 1 |
| *f*. Gd dans Mg | 1 | 1 | 1 | 1 |
| *f*. $Cl_2$ Mg | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,04 |
| *f*. $Cl_3$ Gd | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,03 |
| T°K | 981. | 1038. | 1143. | 1038. |
| $\log_{10} K_{éq}$ calculé | −7,00 | −6,18 | −6,79 | −5,51 |
| $\log_{10} K_{éq}$ théorique | −7,89 | −7,28 | −6,73 | −7,28 |

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) F. TROMBE et F. MAHN, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 603; *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 345-361.
(2) F. GAUME-MAHN, *J. Rech. C. N. R. S.*, 10, 1950, p. 28-31; 18, 1952, p. 1-5.
(3) GLASSNER, A. N. L. 5750.
(4) F. H. SPEDDING et C. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4195.
(5) F. H. SPEDDING et FLYNN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1474.
(6) W. S. GINELL, *Ind. Eng. Chem.*, 51, n° 2, février 1959, p. 185.
(7) L. YANG et R. G. HUDSON, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 589-601.
(8) KUBACHEWSKI, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 931.

THERMOCHIMIE. — *Contribution à l'étude microcalorimétrique des chaleurs de combustion.* Note (*) de M. **Henri Tachoire**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une publication précédente ([1]) on a décrit le principe d'une nouvelle méthode de mesure des chaleurs de combustion : Rappelons simplement que le système calorimétrique utilisé est un microcalorimètre du type E. Calvet; la combustion des substances étudiées a lieu dans une semi-microbombe de 60 cm³ de volume interne; l'échantillon (entre 5 et 30 mg de substance) est placé dans un creuset en platine, de forme cylindrique, de 1 mm d'épaisseur, 2 mm de hauteur et 7 mm de diamètre. L'utilisation d'un calorimètre Calvet simplifie de façon importante les corrections imposées par le système calorimétrique. Cependant, comme en calorimétrie adiabatique, la combustion des échantillons a lieu dans des conditions très particulières [atmosphère d'oxygène saturée de vapeur d'eau, pression élevée (15 atm)] qui rendent nécessaires la mise en œuvre d'importantes corrections ([2]) :

Ces corrections ont pour but de déterminer à partir du résultat de l'expérience, la variation d'enthalpie, ramenée aux conditions normales, de la réaction de combustion de la substance.

Le but du présent travail a été d'apporter des modifications aux conditions expérimentales de manière à simplifier au maximum ces corrections.

Étant donné l'état initial de la réaction idéale étudiée, les seules simplifications qu'on peut envisager, sont les suivantes :

— Supprimer l'eau placée dans la bombe avant l'expérience;

— Produire la combustion des substances sous une pression d'oxygène de 1 atm.

Dans ces conditions, l'état initial de la réaction idéale coïncide avec l'état initial de la réaction expérimentale : on comprend alors l'importance des simplifications apportées dans le calcul des corrections calorimétriques.

Nous allons justifier et étudier rapidement les simplifications envisagées :

1. *Problème de l'eau.* — En calorimétrie adiabatique les combustions se produisent dans une atmosphère d'oxygène saturée de vapeur d'eau, ceci afin d'obtenir un état thermodynamiquement reproductible (en effet, l'eau formée au cours des réactions peut se trouver, soit entièrement à l'état gazeux, soit à la fois à l'état liquide et à l'état vapeur). Avec les faibles quantités de substance que nous utilisons, toute l'eau formée se trouve à l'état gazeux : la présence d'eau dans la bombe avant la combustion est inutile.

2. *Problème de la pression d'oxygène.* — Dans la méthode de mesure classique, la combustion des substances a lieu sous une pression d'oxygène

de 20 à 30 atm : Étant donné la masse de substance utilisée, cette valeur correspond à la présence dans la bombe d'une quantité d'oxygène quatre fois supérieure à la quantité stœchiométriquement nécessaire.

En tenant compte de ce résultat, un calcul simple montre que la combustion d'une quantité de substance de 5 à 10 mg (acide benzoïque par exemple), sous une pression de 1 atm, nécessite une quantité d'oxygène correspondant à un volume de 50 $cm^3$, c'est-à-dire un volume inférieur à celui de notre microbombe :

La nature du dispositif de mise de feu utilisé jusqu'à présent, est donc responsable de la valeur élevée (15 atm), de la pression d'oxygène nécessaire à de bonnes combustions; les dépôts de carbone observés pour des pressions inférieures, sont dus à la trop grande capacité calorifique du dispositif en contact avec la flamme.

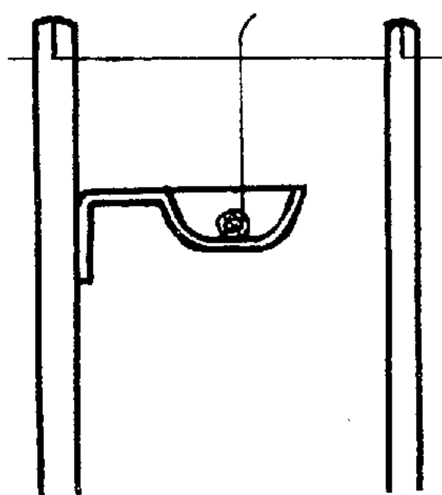


Fig. 1.

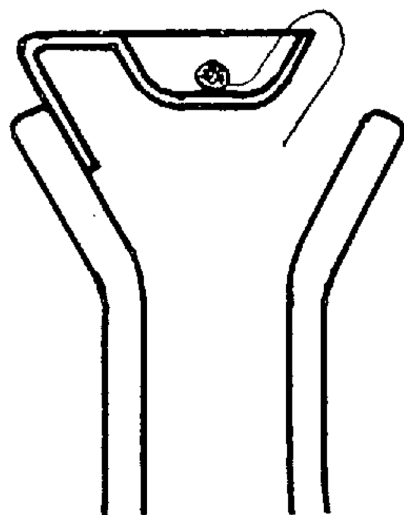


Fig. 2.

Après un grand nombre d'expériences utilisant divers montages, on a obtenu d'excellents résultats en employant indifféremment l'un ou l'autre des deux dispositifs suivants (*fig.* 1 et 2). Dans les deux cas, le creuset est constitué par une pièce en platine (5/100$^e$ de millimètre d'épaisseur); il comporte une partie plane et étroite reliée à une coupelle de forme hémisphérique : la partie plane est courbée vers le bas et son extrémité inférieure est soudée à l'électrode de mise de feu.

Dans l'un des deux dispositifs, le système d'allumage est classique (un fil en platine porté électriquement au rouge, enflamme un fil de coton en contact avec la substance étudiée (*fig.* 1).

Dans l'autre dispositif (*fig.* 2) on fait éclater une étincelle entre l'électrode de masse et le creuset, l'étincelle étant fournie par une bobine d'induction; la substance à brûler est placée sur une bande de papier filtre qui traverse la trajectoire de l'étincelle.

Les deux montages précédents permettent la combustion complète de quantités de substances supérieures à 2 mg sous une pression de 1 atm dans les microbombes précédemment utilisées. Dans les deux cas le montage différentiel permet d'éliminer les quantités de chaleur produites par le système de mise de feu : il suffit de mettre en place dans la bombe témoin le même dispositif d'allumage que celui de la bombe-laboratoire et d'appliquer la tension de mise de feu aux deux systèmes montés en série.

Des essais séparés montrent que l'effet thermique produit par le dispositif d'allumage est sensiblement cent fois plus faible que la quantité de chaleur produite par la combustion de la substance étudiée : une très légère différence entre les deux dispositifs de mise de feu, n'entraîne qu'une erreur négligeable devant celle qui est due au système de mesure (4/1 000$^{e}$).

L'étude détaillée des simplifications apportées, en ce qui concerne les corrections de Washburn, fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) E. Calvet, P. Chovin, H. Moureu et H. Tachoire, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 593.

(2) F. D. Rossini, *Experimental Thermochemistry* (chap. 4), Interscience Publishers, New-York, 1956.

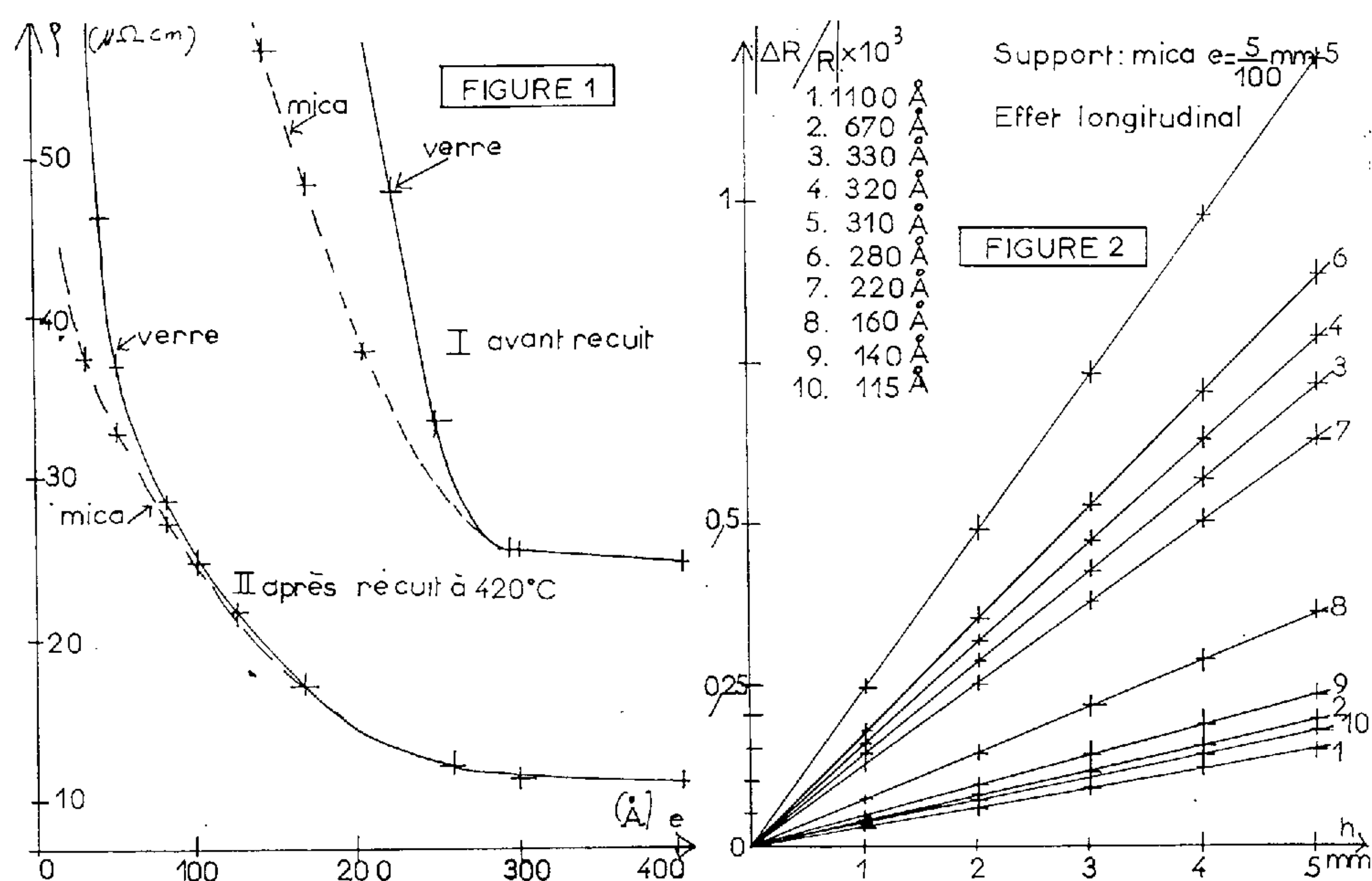
(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C.N.R.S., 35 bis, rue de Turenne, Marseille.*)

COUCHES MINCES. — *Variation de la conductance électrique des couches minces de nickel soumises à des contraintes.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani**, **Bernard Laniepce** et **Guy Goureaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude de la variation de la résistance électrique d'une couche métallique mince déposée sur un support déformable, sous l'effet d'une contrainte, nous a conduits à des résultats nouveaux (¹), (²), (³) concernant le bismuth.

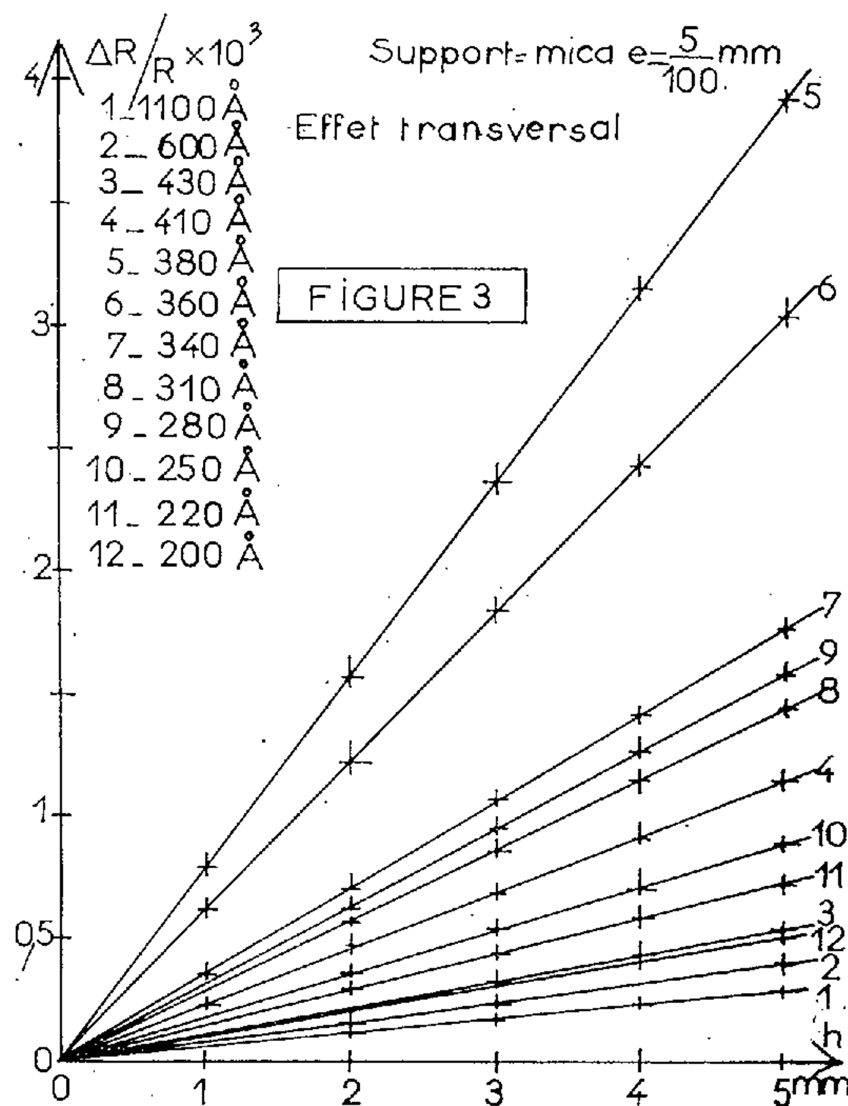
Nous résumons ici nos premiers résultats purement expérimentaux concernant les films minces de nickel évaporés sur du mica et sur un support amorphe (verre). La technique d'évaporation est la même que celle déjà présentée (³) mais pour cette première étude nous avons volontairement utilisé une faible vitesse d'évaporation (20 Å/s), nous réservant par la suite d'étudier la modification des phénomènes obtenus lorsqu'on augmente très nettement la vitesse d'évaporation (vide $10^{-6}$ mm Hg).

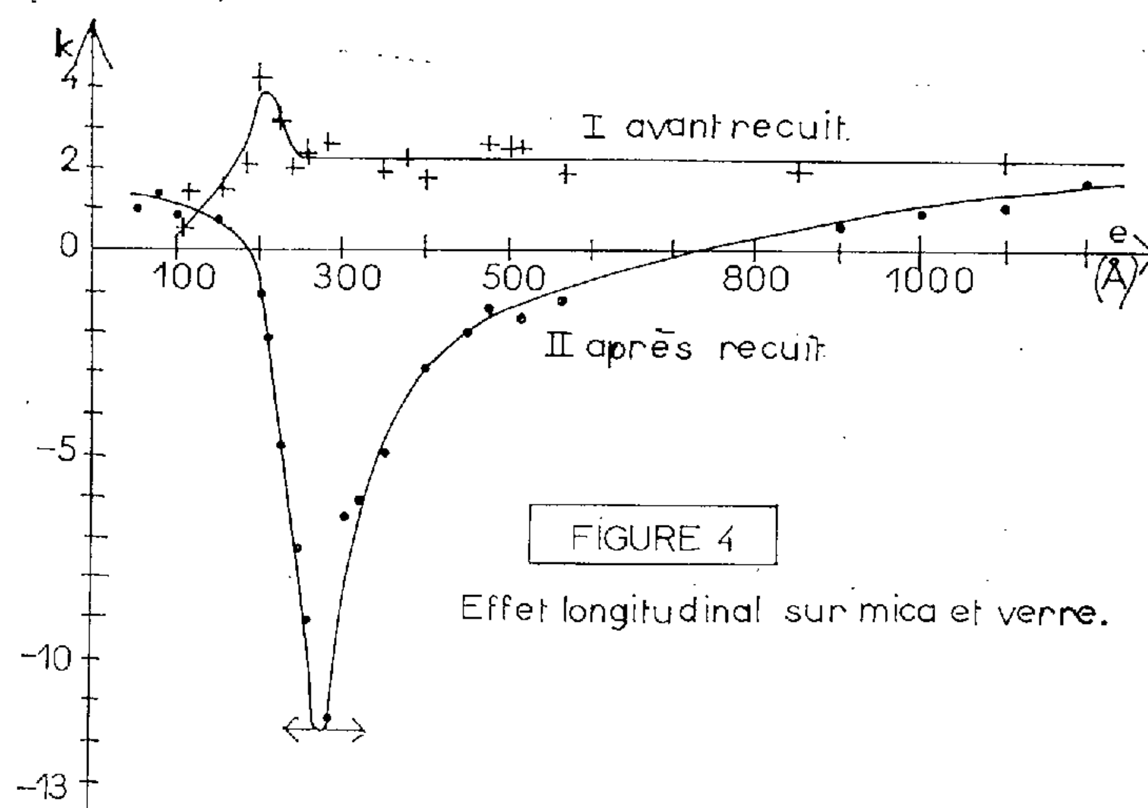
Les mesures ont été faites avant et après recuit des films à 420°C.




Nos résultats essentiels sont donc les suivants : — Avant recuit, quel que soit le support, l'étude aux rayons X montre que ces films sont polycristallins non orientés : diagrammes semblables à des diagrammes de poudres. Après recuit des dépôts les raies sont plus fines et un peu plus intenses (amélioration de la structure cristalline des dépôts) et la résistivité des dépôts (*fig.* 1) sur verre et sur mica, dans les conditions expérimentales, ci-dessus ne diffère sensiblement qu'aux épaisseurs inférieures à 100 Å.

La détermination des coefficients de contraintes $k$ et $k'$ [1], [2], [3] a été faite en fonction de l'épaisseur des films. La proportionnalité à la flèche $h$ [1], [3], toutes choses égales par ailleurs, est vérifiée ainsi que le montrent les réseaux (*fig.* 2 : effet longitudinal; *fig.* 3 : effet transversal).



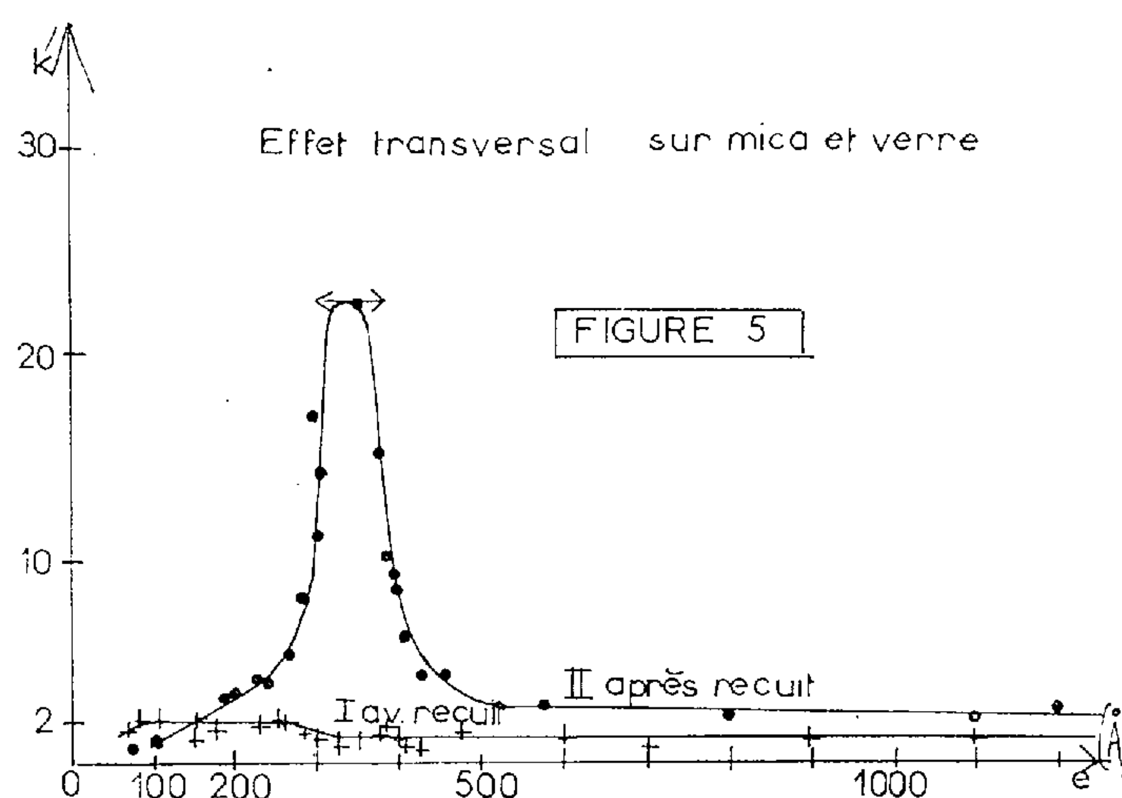




Cette étude permet de tracer les courbes représentatives des variations des coefficients $k$ et $k'$ en fonction de l'épaisseur, avant et après recuit (courbes I et II, *fig.* 4 et 5).

Une mesure en courant continu permet de déterminer le sens des variations relatives de la résistance. Dans le cas du nickel, dans les conditions

expérimentales actuelles (en particulier faible taux d'évaporation), l'allure des courbes, le signe et la valeur des coefficients changent complètement après recuit : les coefficients $k$ et $k'$ augmentent très nettement en valeur absolue.

— Le coefficient longitudinal $k$, positif aux fortes épaisseurs (> 900 Å) devient négatif pour les épaisseurs plus faibles, il passe par un maximum très marqué pour des épaisseurs comprises entre 300 et 400 Å.




Après recuit le coefficient transversal conserve son signe (> 0). La courbe obtenue $k' = f(e)$ est, au signe près, semblable à $k = f(e)$ (après recuit).

— Le recuit des dépôts qui réduit les imperfections cristallines et favorise le regroupement des cristallites se traduit par une forte augmentation des coefficients de déformation, lesquels dépendent des formes cristallines.

— Disons encore que les résultats obtenus pour les lames déposées dans les mêmes conditions sur verre et sur mica sont en tous points identiques.

L'allure des phénomènes observés sur ces films est semblable à celle que nous avons rencontrée sur le bismuth (1), (2), (3).

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) A. Colombani, B. Laniepce et P. Huet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3946.

(2) P. Thureau, B. Lemière et A. Colombani, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1618. P. Thureau, *Colloque sur les propriétés électriques et magnétiques des couches minces*, Louvain, 1961.

(3) B. Laniepce, A. Colombani et P. Thureau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1919.

(4) G. Goureaux, *Thèse*, Caen, 1960.

(*Laboratoire de physique des couches minces, Faculté des sciences, Caen.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de divers facteurs physiques sur le temps nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode dans l'électrolyse de la cryolithe pure fondue à* 1020°C. Note (*) de MM. **Pierre Mergault** et **Ahmad Ahmadi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous présentons ici l'étude quantitative : 1° de l'influence de l'intensité du courant traversant le bain d'électrolyse; 2° de l'influence d'une électrolyse préalable à plus basse intensité; 3° de l'influence des densités cathodique, puis anodique de courant, sur le temps nécessaire (et donc aussi sur la quantité d'électricité nécessaire) pour faire apparaître l'effet d'anode.

Les conditions expérimentales ont déjà été décrites (1), (2), (3).

1. *Influence de l'intensité du courant d'électrolyse sur le temps t nécessaire pour provoquer l'effet d'anode.* — Dans chaque expérience, la densité cathodique de courant (environ cinq fois plus grande que la densité anodique) est maintenue constante jusqu'au moment où apparaît l'effet d'anode.

La figure 1 montre que $\text{Log}_{10}\, t$ est une fonction linéaire de $\text{Log}_{10}\, \text{I}$. On a, à 2 % près : $\text{Log}\, t + 2,1\, \text{Log}\, \text{I} = 3,3$. Si l'on pose $\text{Q} = \text{I}\, t$, (Q exprimée en A.mn), on a : $\text{Log}\, \text{Q} + 1,1\, \text{Log}\, \text{I} = 3,3$. Ces formules ne sont évidemment valables que dans les conditions de nos expériences. On pourrait penser que la courbe, pour des intensités inférieures à 4 A, puisse fournir une densité de courant critique en dessous de laquelle l'effet d'anode ne se produirait plus, comme pour les solutions cryolithiques d'alumine (4). Mais, déjà pour une intensité de 4 A, il faut attendre 116 mn pour que l'effet d'anode se produise. De plus, pour cette intensité, l'effet d'anode n'apparaît pas aussi nettement que dans les autres expériences : avec I = 10 A, au bout de 10 mn, le courant passe brusquement de 10 à 6,7 A, et la tension de 5 à 30 V; avec I = 4 A, au bout de 116 mn, le courant passe lentement (quelques secondes) de 4 à 1,7 A, et la tension de 2,5 à 14,5 V, puis, après quelques instants et de temps en temps, tension et intensité oscillent, la valeur moyenne de la tension s'abaissant petit à petit, pendant que la valeur moyenne de l'intensité s'élève (1 h après l'apparition de l'effet d'anode, on a 3,7 V aux bornes de la cellule avec I = 3,8 A). On le voit,

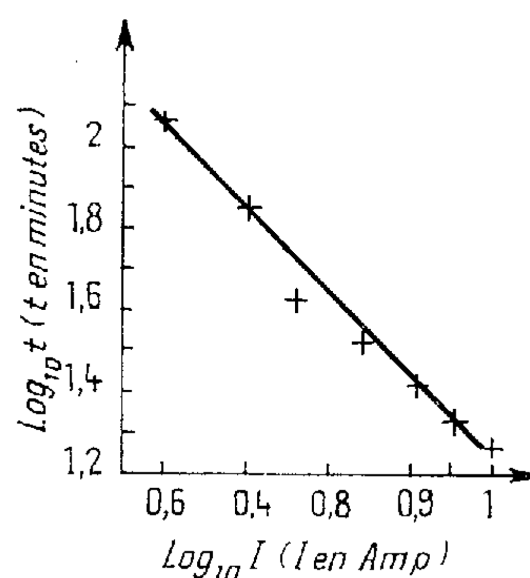


Fig. 1.

les caractéristiques de l'effet d'anode sont de moins en moins nettes au fur et à mesure que l'intensité devient plus faible.

2. *Influence d'un deuxième facteur déjà signalé qualitativement* ([5]). — Électrolyse préalable avec une intensité plus faible (2 à 8 A), pendant un temps donné variable (2 à 10 mn), avant de passer à un courant plus

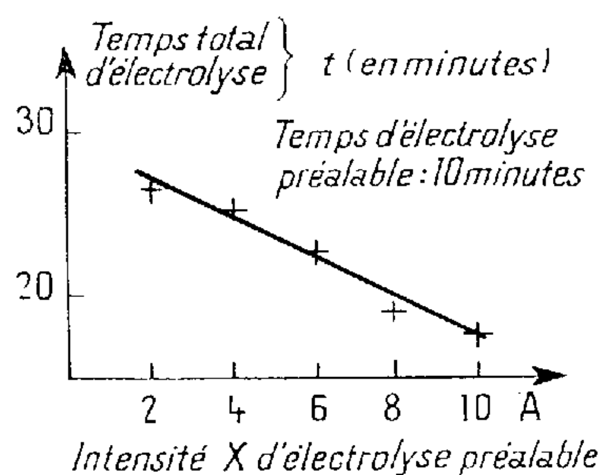


Fig. 2

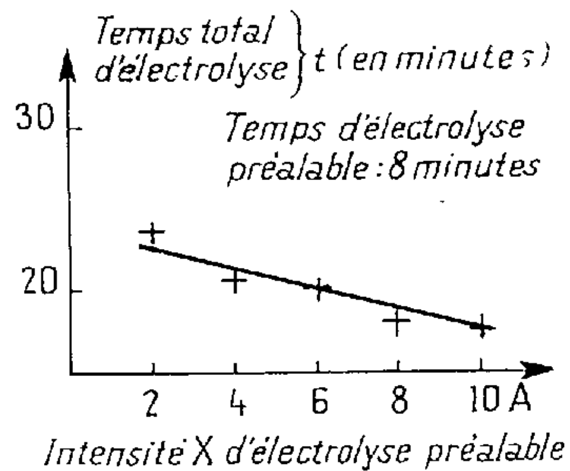


Fig. 3

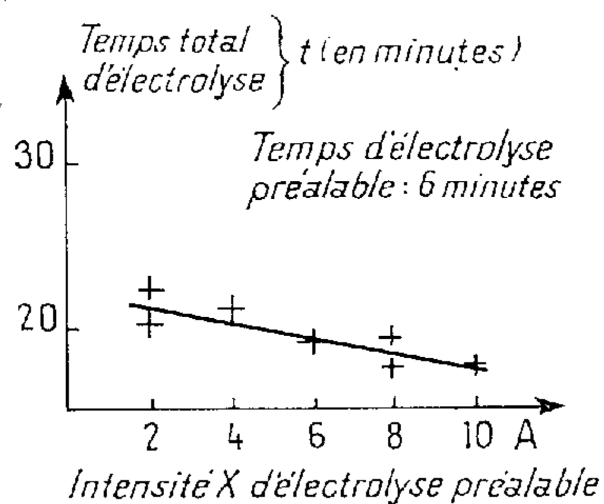


Fig. 4

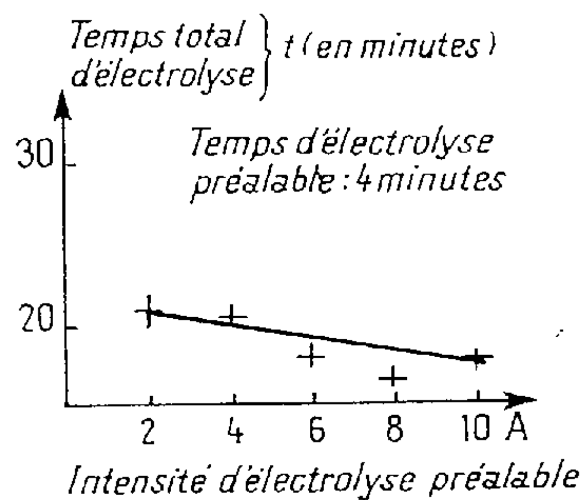


Fig. 5

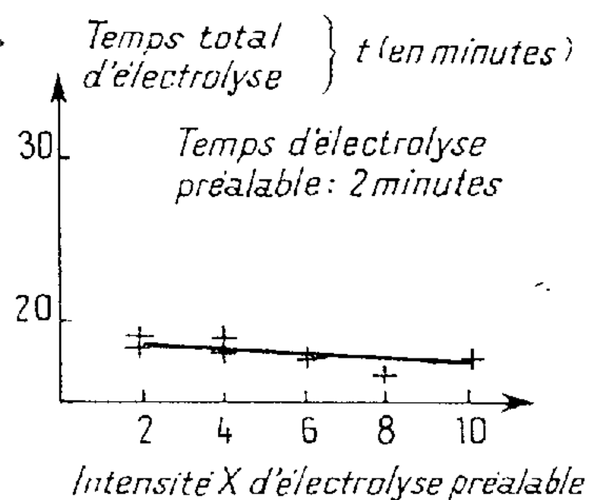


Fig. 6

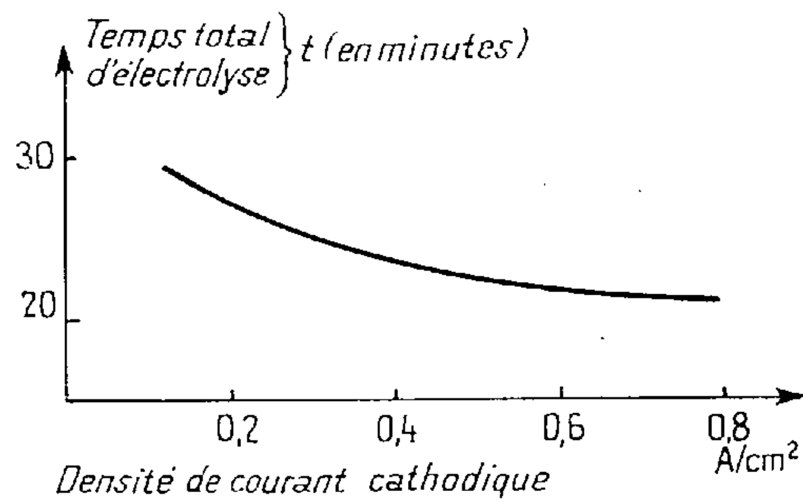


Fig. 7

fort choisi égal à 10 A. Chaque courbe (*fig.* 2 à 6) représente, pour un temps d'électrolyse préalable donné, le temps *total* nécessaire pour provoquer l'effet d'anode, en fonction de I préalable. La précision de ces mesures est médiocre, mais, comme il fallait s'y attendre, la pente des courbes devient de plus en plus faible au fur et à mesure que le temps d'électrolyse préalable décroît. Les courbes (non tracées), donnant la quantité *totale* d'électricité nécessaire pour obtenir l'effet d'anode en fonction de I préalable présentent toutes un minimum pour un I préalable égal à 8 A, la

quantité totale d'électricité nécessaire étant alors de 160 ± 5 A.mn, au lieu de 180 A.mn environ dans la plupart des autres cas. Ce facteur électrolyse préalable », s'il paraît avoir une influence sur la qualité de la couche isolante produite sur le graphite par l'effet d'anode, n'a donc qu'une faible influence sur le temps total d'apparition de cet effet.

3. *Influence de la densité cathodique de courant sur le temps nécessaire pour provoquer l'effet d'anode.* — Ces expériences sont faites avec une intensité de courant maintenue constante en régime normal (c'est-à-dire avant l'apparition de l'effet d'anode) et égale à 6 A, et pour une densité anodique de courant constante, égale à 0,055 ± 0,002 A/cm². La figure 7, représen-

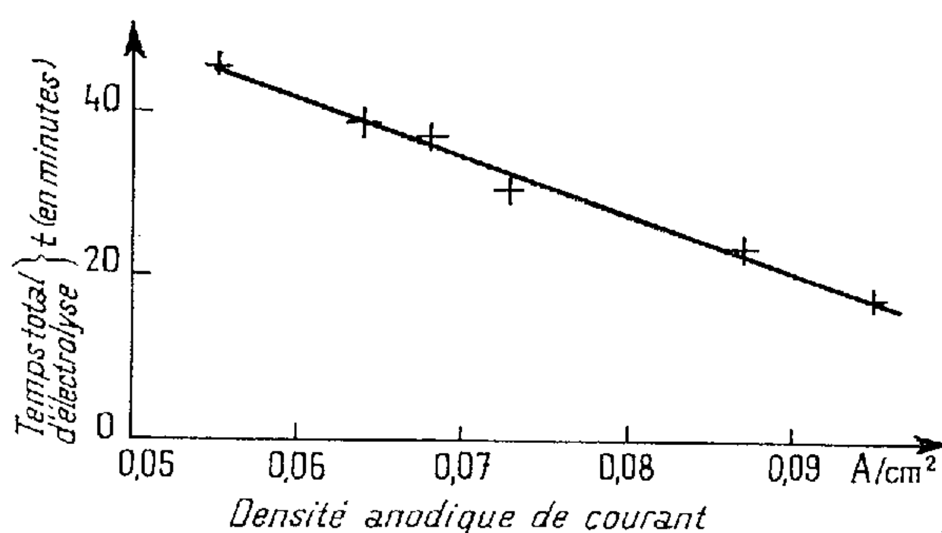



Fig. 8.

tant le temps total nécessaire pour provoquer l'apparition de l'effet d'anode en fonction de la densité cathodique de courant, montre qu'il s'agit d'un facteur important, comme celà avait déjà été constaté qualitativement confirmant l'hypothèse déjà faite ([3]) de l'influence de la dispersion des brouillards métalliques dans le bain fondu et confirmée encore par le fait que la cathode est déjà recouverte de métal lorsqu'apparaît l'effet d'anode. On constate alors que si une goutte d'aluminium fondu tombe au fond du creuset, la couche isolante est détruite à l'endroit où l'aluminium a été en contact avec elle. On peut donc affirmer que si l'oxygène attaque cette couche isolante ([3]), de même l'aluminium métallique la détruit.

4. *Influence de la densité anodique de courant sur le temps t nécessaire pour provoquer l'effet d'anode, le courant d'électrolyse étant toujours de* 6 A, *et la densité cathodique de courant étant maintenue égale à* 0,28 ± 0,02 A/cm². — La figure 8 représentant le temps *t* en fonction de la densité anodique de courant a même allure que la courbe obtenue en portant la quantité totale d'électricité nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode en fonction de la densité anodique de courant (courbe non tracée).

(*) Séance du 3 janvier 1962.
([1]) P. Mergault, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 765.
([2]) P. Mergault, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955.
([3]) P. Mergault et A. Ahmadi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 849.
([4]) A. I. Beliaev, *Ouspieki Khemie*, U. R. S. S., 25, 1956, p. 1288.

(*Laboratoire de Physique Enseignement, à la Sorbonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des pseudo-périodes au cours de l'attaque sélective de l'argent par des ions argon de faible énergie.* Note (*) de M. **Pierre Haymann** et Mme **Christiane Waldburger**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les longueurs des segments de directions [110] ou [100] après attaque ionique de longue durée suivent une distribution galtonienne. On en déduit : 1° qu'il existe un segment élémentaire dont la longueur se confond dans certains cas avec la chaîne moyenne de focalisation; 2° que les figures de corrosion prennent naissance sur les défauts linéaires du réseau.

Dans une Note précédente (1), nous avions étudié l'influence de l'orientation des ions par rapport au réseau cristallin en ne considérant que le caractère vectoriel des figures formées au cours de l'attaque (indices des plans ou des directions révélées). Or les directions [110] ou [100] qu'on observe après bombardement, se présentent sous la forme de segments, et l'objet de cette Note est d'étudier la moyenne de toutes les longueurs des segments ayant une même direction, en fonction de l'orientation des ions et du cristal. C'est cette longueur moyenne que nous avons appelée : *pseudo-période*. Pour justifier cette terminologie, nous donnons sur la figure 1, un des aspect de l'attaque. En décrivant le processus opératoire, nous allons montrer comment calculer cette pseudo-période. Le cristal unique d'argent qui sert de cible a été préalablement poli mécaniquement puis électrolytiquement pour enlever toute couche d'écrouissage qui n'est pas caractéristique de l'état du solide et de sa structure. Il est soigneusement nettoyé afin d'éviter toute trace de poussières, puis introduit dans l'appareil et disposé suivant l'orientation qu'on désire lui donner par rapport au faisceau ionique. L'attaque dure 3 h.

A un bombardement de cette durée correspond une couche pulvérisée d'environ 1 $\mu$ d'épaisseur (ions $A^+$ sous 8 kV, densité de 0,1 à 1 $\mu A/mm^2/s$). On effectue ensuite une réplique de l'échantillon (double réplique rhodoïd-carbone-platine) et l'on choisit une plage exempte de toutes perturbations notables manifestées par la présence de fers de lances (2). La surface de la plage à examiner est de l'ordre de 1 000 $\mu^2$. Puis on mesure les longueurs des différents traits ayant une même direction et l'on établit la courbe des fréquences cumulées.

Pratiquement toutes les longueurs mesurées suivent une loi de distribution logarithmonormale ou de Galton (*fig.* 2). Cette loi nous apprend qu'il existe au moins une cause qui agit sur les segments proportionnellement à la longueur de ces segments. Une analyse des conditions expérimentales nous a montré qu'on ne peut chercher cette cause dans l'imprécision de l'appareillage. Il faut admettre que les segments sont multiples d'un certain segment élémentaire. Une variation de la longueur élémentaire

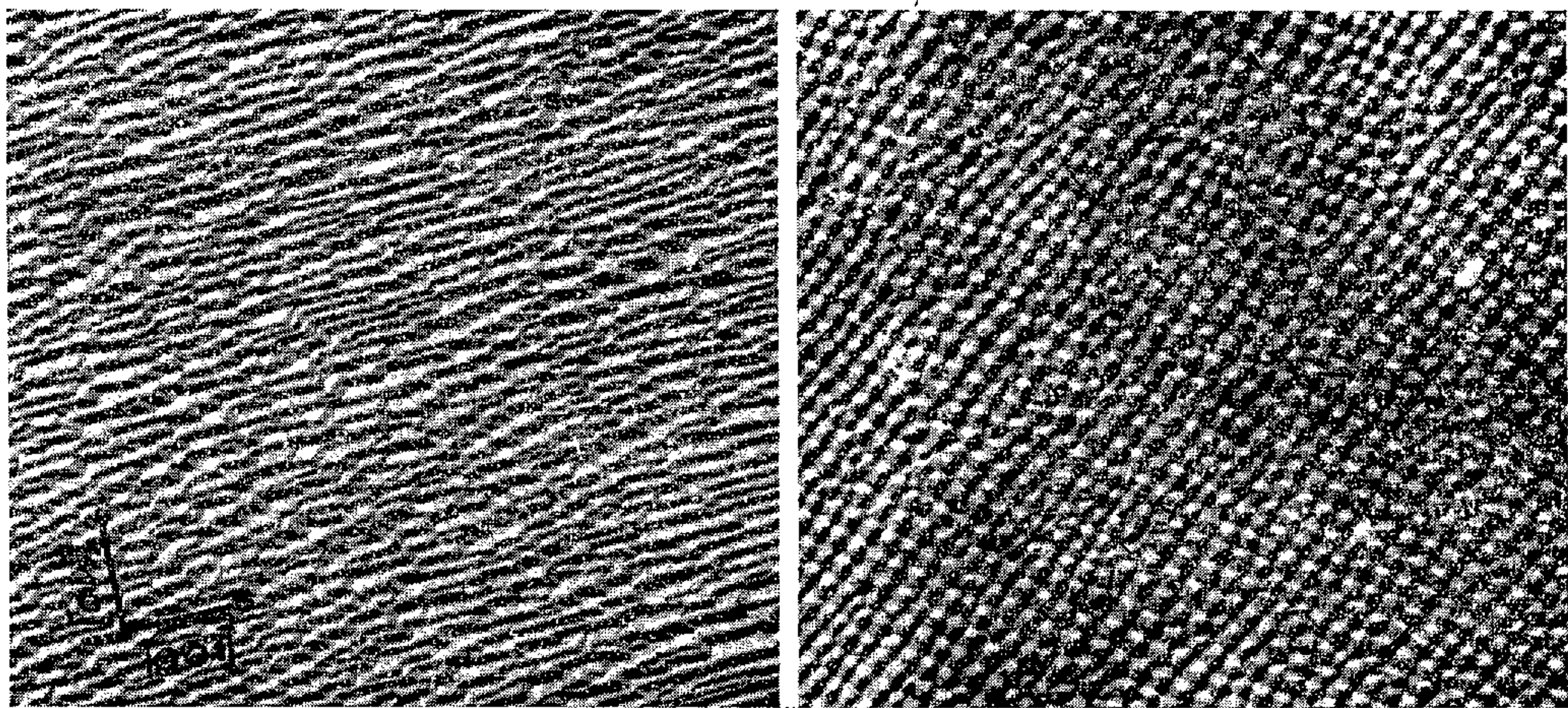
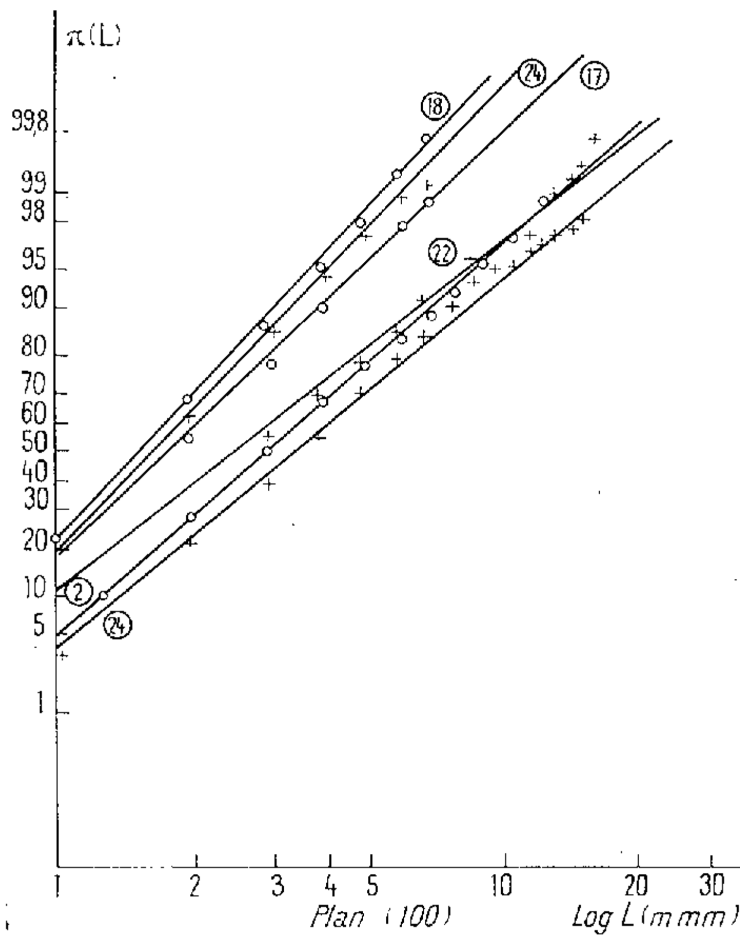


Fig. 1. Fig. 4.

Fig. 1. — Plan (001), ion $A^{+}$ sous 8 kV.
Exp. 22-75°, trace 001, directions [001] et [110] (G × 10 000).

Fig. 4. — Plan (111) incidence normale.
Ions $A^{+}$ sous 8 kV, densité : 0,1 μA/mm²/s (G × 18 000).




| Valeur moyenne | Ecart quadratique | Nombre de valeurs | Plan | Angle d'attaque | Trace des Ions | Longueur élémentaire | Nomenclature | Angle entre I et α | Angle entre β et t | Angle entre N et t et Plan | Angle entre I et β et Plan | Direction choisie |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,13 | 1,50 | 1000 | (001) | 90° | | | 17 | | | | | [110] |
| 1,59 | 0,85 | 1000 | (001) | 75° | $[1\bar{1}0]$ | × | 23 | | 0°<br>90° | × | × | [110] |
| 1,80 | 1,22 | 1000 | (001) | 45° | $[1\bar{1}0]$ | × | 18 | | 90°<br>0° | × | × | [110] |
| 3,90 | 1,92 | 1000 | (001) | 30° | [101] | | 1 | | 0<br>90° | × | × | [110] |
| 1,92 | 1,09 | 630 | (001) | 45° | [001] | | 24 | 0° | 45° | × | × | [001] |
| 3,22 | 2,50 | 1000 | (001) | 75° | [001] | | 22 | | 45° | × | × | [001] |
| 31,40 | 10,2 | 500 | (001) | 30° | $[00\bar{1}]$ | | 2 | 15° | 45° | | | [001] |
| 34 | 13 | 200 | (210) | 90° | | | 3 | 20° | | | | $[1\bar{2}0]$ |
| 32 | 19 | 192 | (311) | 90° | | | 4 | | | | | [110] |
| 26,33 | 8,16 | 300 | (221) | 45° | $[01\bar{1}]$ | | 25 | | 0° | × | × | [110] |
| 2,16 | 1,10 | 1000 | (110) | 90° | | × | 16 | 0° | | × | × | [110] |
| 2,20 | 1,75 | 800 | (110) | 75° | [110] | | 5 | 15° | 0° | × | × | [110] |
| 5,47 | 3,75 | 677 | (110) | 45° | $[1\bar{1}0]$ | | 6 | | 0° | × | | [110] |
| 3,90 | 2,28 | 950 | (110) | 30° | $[1\bar{1}0]$ | | 7 | | 0° | × | × | [110] |
| 2 | 1,40 | 1000 | (110) | 75° | [100] | | 8 | 15° | 90° | × | × | [001] |
| 5,64 | 3,20 | 520 | (110) | 45° | [100] | | 9 | | 90° | × | × | [001] |
| 2,19 | 1,52 | 1000 | (110) | 30° | [100] | | 10 | | 90° | × | × | [001] |
| 2,63 | 1,46 | 575 | (111) | 90° | | | 20 | | | × | × | [110] |
| 8,58 | 4,70 | 1000 | (111) | 75° | $[1\bar{1}0]$ | | 14 | | 0<br>60<br>120 | | × | [110] |
| 8,90 | 5,70 | 520 | (111) | 45° | $[1\bar{1}0]$ | | 19 | 22° | 0<br>60<br>120 | × | × | [110] |
| 4,79 | 2,17 | 542 | (111) | 30° | $[1\bar{1}0]$ | | 12 | | 20<br>20<br>40 | | × | [110] |
| 5,10 | 2,53 | 410 | (111) | 75° | $[3\bar{2}\bar{1}]$ | | 13 | | 20<br>20<br>40 | | × | [110] |
| 5,71 | 2,63 | 350 | (111) | 45° | $[3\bar{2}\bar{1}]$ | | 21 | | 80<br>20<br>40 | | × | [110] |
| 6,04 | 3,50 | 742 | (111) | 30° | $[3\bar{2}\bar{1}]$ | | 15 | | 20°<br>40° | | × | [110] |
| 7,26 | 4,45 | 500 | (111) | 45° | $[\bar{1}\bar{2}1]$ | | 11 | 10° | 30°<br>30°<br>90° | | × | [110] |

Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Droites de Henry.
Abscisses : logarithme de la longueur. Ordonnées : fréquences cumulées.

Fig. 3.

produit bien alors une variation du segment proportionnelle à sa longueur. Nous avons rassemblé sur un tableau tous les résultats obtenus en y portant également les exceptions à la loi de Galton, qui suivent toutes la loi normale. La pseudo-période correspond dans ce cas à la longueur moyenne du segment élémentaire et, dans certains cas, aux chaînes moyennes de focalisation ([3]).

Deux constatations importantes peuvent être faites :

1° Seules les directions [110] ou [100] ont été obtenues, le cas où [120] est révélée s'explique lorsqu'on constate qu'une direction [110] est voisine de celle-ci.

2° Au moyen du test des moyennes, il a été possible de conclure à l'influence de l'orientation du faisceau ionique sur la pseudo-période. D'autre part l'expérience nous a montré que les valeurs moyennes trouvées dépendent beaucoup de la densité des ions.

Nous pensons que l'hypothèse suivante permet d'expliquer ce qui précède, et un grand nombre de résultats actuellement connus sur le bombardement ionique :

Considérons le volume total où intervient l'ensemble des déplacements consécutifs à l'introduction d'un ion dans la matière (domaine élémentaire). Ce volume dépend et de la pénétration maximale de l'ion et des possibilités de focalisation, donc dépend bien de la direction des ions.

En tenant compte de l'amortissement des ondes thermiques, il existe une certaine probabilité pour que deux domaines voisins interfèrent. Cette probabilité reste cependant faible et de l'ordre de $10^{-3}$.

Il faut donc supposer un site initial de nucléation, qui doit se trouver aux points d'émergences des défauts linéaires.

Une fois le domaine élémentaire fixé, la croissance des longueurs au cours du temps peut s'expliquer par une interaction, dont la nature n'est pas encore connue, entre deux domaines voisins. Pour un même temps de bombardement, mais une faible densité (0,1 $\mu$A/mm$^2$/s), l'interaction est faible et l'on obtient les domaines élémentaires (*fig.* 4). La densité de défauts dans cet exemple est de l'ordre de $5.10^9$ par centimètre carré.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

([1]) P. HAYMANN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 85.

([2]) R. L. CUNNINGHAM, P. HAYMANN, C. LECOMTE, W. J. MOORE et J.-J. TRILLAT, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 5, 1960.

([3]) D. E. HARRISON et G. D. MAGNUSON, *Phys. Rev.* (juin 1961).

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réactions de Friedel-Crafts intramoléculaires sur deux types de copolymères : anhydride maléique-styrène, anhydride maléique-acénaphtylène.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Leszek Strzelecki**, présentée par M. Georges Champetier.

Description de la réaction de condensation intramoléculaire dans les copolymères : anhydride maléique-styrène et anhydride maléique-acénaphtylène. La réaction de Friedel-Crafts permet d'obtenir des copolymères dans lesquels apparaît une structure cétonique alicyclique $\alpha$, $\beta$-insaturée à six atomes de carbone.

La structure particulière des copolymères entre l'anhydride maléique et des carbures d'hydrogène non saturés, tels que le styrène ou l'acénaphtylène permet d'envisager la possibilité de réactions de condensation particulières entre les groupes carbonyles de l'anhydride maléique et certains groupements hydrocarbonés voisins, appartenant à l'autre monomère aromatique.

Nous avons soumis deux types de copolymères à l'action du chlorure d'aluminium dans les conditions habituelles de la réaction de Friedel-Crafts.

1. *Action du chlorure d'aluminium sur un copolymère anhydride maléique-styrène.* — Le copolymère utilisé, préparé et purifié par la méthode classique [1] avait la composition molaire suivante : anhydride maléique, 51; styrène, 49. Ce corps est dissous à l'ébullition dans le sulfure de carbone et le chlorure d'aluminium est ajouté à raison de deux fois le poids de copolymère, l'ébullition étant maintenue pendant 8 h.

Après hydrolyse, le produit de la réaction est purifié par dissolutions répétées dans l'acétone et reprécipitations par l'acide chlorhydrique dilué. La dernière précipitation est faite au benzène.

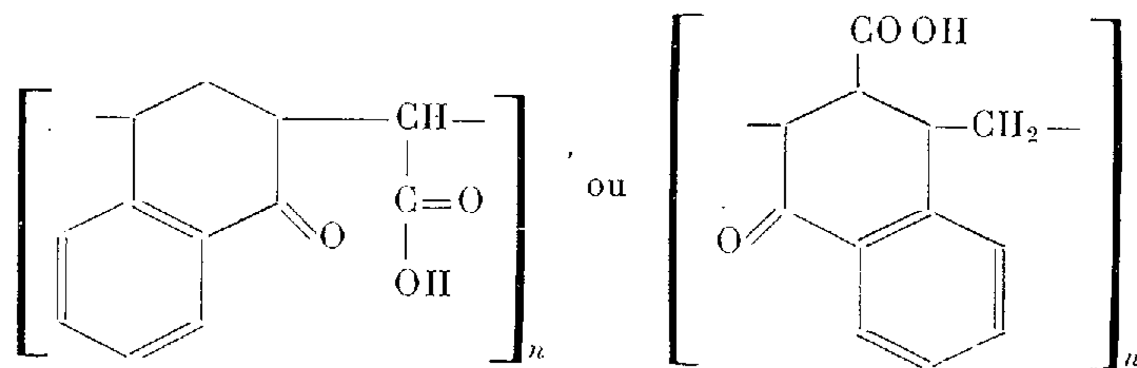
Ce corps, sous forme d'une poudre ivoire, est soluble dans l'acétone, le méthanol, la pyridine, le tétrahydrofuranne; insoluble dans le benzène et l'acétate d'éthyle.

Principales caractéristiques : F 254-262°; indice d'acide : 282.

Analyse élémentaire : C % 69,54; H % 5,29.

Le spectre infrarouge entre 2 et 15 $\mu$ présente les principales bandes d'absorption : 5,79 et 5,84 groupes COOH, 5,89 C=O acide, 5,91 groupe C=O phénylcétonique, 5,95 cétone alicyclique hexagonale, $\alpha$, $\beta$-insaturée, 8,91 et 13,14 substitutions 1,2 dans le noyau benzénique.

L'ensemble de ces résultats nous fait envisager les formules structurales suivantes :




aussi valables l'une que l'autre.

En effet, les compositions élémentaires théoriques, ainsi que l'indice d'acide calculé, s'accordent remarquablement avec les résultats expérimentaux, pour un rendement topochimique en cycle cétonique de 86 % à l'intérieur de la molécule de copolymère initial.

2. *Action du chlorure d'aluminium sur un copolymère anhydride maléique-acénaphtylène.* — La préparation de ce copolymère a été décrite dans une précédente Note ([2]).

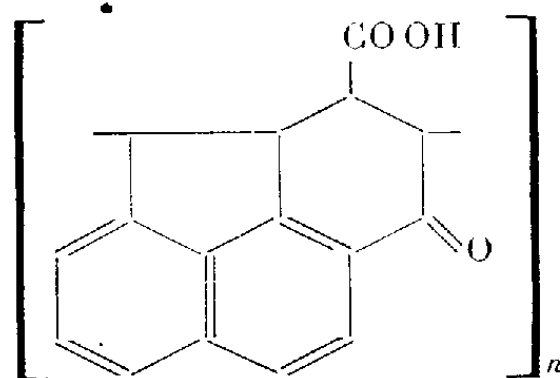
Composition molaire : anhydride maléique, 49; acénaphtylène, 51. L'ensemble de la réaction a été conduit comme dans le cas précédent, toutefois la durée d'ébullition a été portée à 15 h.

Le copolymère, après réaction et purification, a les principales caractéristiques suivantes : solubilité : acétone uniquement; F 330-335°; indice d'acide : 212.

Analyse élémentaire : C % 74,87; H % 4,69.

Le spectre infrarouge comporte les principales bandes suivantes : 5,78 et 5,83 groupes COOH, 5,89 C=O acide, 5,91 groupe C=O phénylcétonique, 5,95 cétone alicyclique hexagonale α, β-insaturée.

En proposant pour formule structurale de ce copolymère le schéma suivant :




il est possible de rendre compte des résultats expérimentaux, la réaction topochimique se faisant avec un rendement de 51 %.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

([1]) T. Alfrey et E. Merz, *Polymer Bull.*, 1, 1945, p. 86; P. D. Bartlett et K. Nozaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1495.

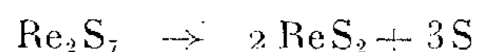
([2]) J. Petit et L. Strzelecki, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2691.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction à froid de l'heptasulfure de rhénium.* Note (*) de MM. **Kalésory Traore**, **Gérard Cöeffier** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a mis en évidence la formation de $ReS_3$ lors de la thermolyse sous hydrogène de $Re_2S_7$.

Lors de décomposition thermique de l'heptasulfure de rhénium sous atmosphère d'azote [1], [2], nous avons déjà observé sur les courbes de décomposition des changements de pente qui indiquaient que la réaction



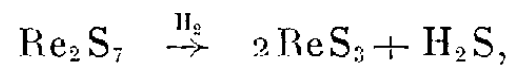
$$Re_2S_7 \rightarrow 2\,ReS_2 + 3\,S$$

passait par des étapes intermédiaires conduisant à la formation d'autres composés sulfurés du rhénium de valence comprise entre 7 et 4. Dans le but d'identifier ces composés intermédiaires possibles, nous avons fait l'étude de la réduction de l'heptasulfure par l'hydrogène, avec les mêmes méthodes.

Deux échantillons d'heptasulfure ont été préparés par précipitation à partir de solutions de perrhénate de potassium, soit par le thiosulfate [3] soit par l'hydrogène sulfuré en milieu acide [1], [4]. Uniquement dans le premier cas, le produit obtenu qui contient du soufre en excès, doit être purifié par le toluène bouillant [5], mais l'échantillon après purification renferme néanmoins encore un léger excès de soufre. Les courbes obtenues par thermogravimétrie sous atmosphère d'hydrogène, présentent avant le palier correspondant à la formation de $ReS_2$, les mêmes changements de pente que ceux observés lors de la thermogravimétrie sous azote. De plus, nous avons mis en évidence que la réaction de l'hydrogène sur l'heptasulfure commence déjà à froid.

L'étude de cette réaction à froid a été faite en faisant passer un courant d'hydrogène séché dans un tube en verre contenant une quantité donnée de substance. Cette dernière est répandue en couche très mince dans une nacelle. A la sortie du tube, les gaz barbottent dans des flacons laveurs contenant une quantité déterminée de solution d'acétate de plomb de titre connu, ce qui permet de connaître la quantité de $H_2S$ formé, en titrant à la fin de la réaction (après 2 jours) les solutions contenues dans les divers flacons. La solution du dernier flacon ne doit pas changer de titre. Le dosage des solutions d'acétate a été fait avec de l'acide sulfurique, par conductimétrie. D'autre part, la variation de poids de la nacelle permet également de déterminer la quantité de soufre perdu par l'heptasulfure. A la fin de la réaction, le montage doit être balayé pendant plusieurs heures par un courant d'azote purifié.

Pour les deux échantillons, la quantité de soufre perdu par l'heptasulfure est celle correspondant à la réaction



$$Re_2S_7 \xrightarrow{H_2} 2ReS_3 + H_2S,$$

la formule des produits odtenus s'écrivant : $ReS_{2,9\pm0,2}$ pour l'échantillon obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution de perrhénate, et $ReS_{3,0\pm0,2}$ pour l'échantillon obtenu à partir d'une solution de perrhénate et de thiosulfate.

Les produits obtenus absorbent fortement les gaz. Il est nécessaire de des dégazer sous vide en fin de réaction après le balayage à l'azote et avant la pesée; sinon on observe parfois une augmentation de poids de la nacelle.

Nous estimons avoir ainsi mis en évidence la formation du trisulfure de rhénium, et nous pensons préciser ces résultats par une étude cristallographique ultérieure.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 280.

(2) K. Traore et J. Brenet, *Bull. Soc. franç. ocinér. Crist.*, 82, 1959, p. 323.

(3) W. Geilmann et H. Bode, *Z. Anal. Chem.*, 130, 1950, p. 222.

(4) W. Geilmann et F. Weibke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 195, 1931, p. 289.

(5) H. V. A. Brisoe, P. L. Robinson et E. M. Stoddart, *J. Chem. Soc.*, 2976, 1932, p. 1931 et 2811.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps Solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse de dérivés gem-dihalogénés par la méthode à la morpholine. Application à la synthèse de quelques monoaldéhydes.* Note (*) de M. **Michel Kerfanto**, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthode d'hydrolyse par la morpholine est appliquée à des dérivés gem-dihalogénés aldéhydiques variés. Les aldéhydes suivants : benzaldéhyde, nitro-4 benzaldéhyde, dichloro-3.4 benzaldéhyde, glyoxylate d'éthyle, phénylglyoxal, sont obtenus avec de très bons rendements.

Nous avons signalé dans une Note antérieure [1] qu'une amine secondaire anhydre telle que la morpholine réagissait sur les composés gem-dihalogénés aldéhydiques avec formation d'un dérivé gem-di-(N-morpholiné) qui peut, par hydrolyse acide, conduire à l'aldéhyde.

La morpholine, sèche et désoxygénée par un barbotage d'azote de plusieurs minutes, est toujours utilisée en excès. Très bon solvant, elle dissout aisément les composés gem-dihalogénés; la dissolution est opérée à une température variant avec la réactivité du composé. Le vase réactionnel est placé sur un bain d'eau; la précipitation de l'halogénure de morpholinium commence au bout d'un temps variable, qui dépend de la substance et de la température du bain. Le temps de réaction, de l'ordre de 2 à 3 h, peut être diminué ou augmenté suivant la température utilisée; celle-ci est surtout fonction de la fragilité du composé.

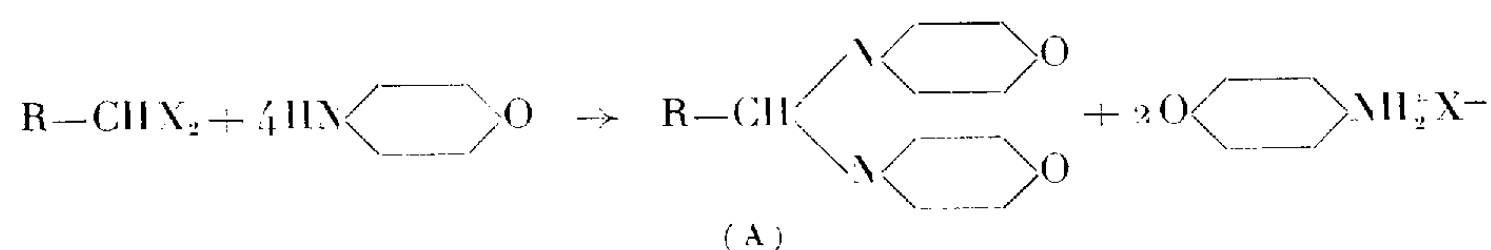
Lorsque tout l'halogénure est précipité, on peut extraire le dérivé gem-dimorpholiné de la façon suivante : on filtre le mélange hétérogène sur verre fritté; l'halogénure resté sur le filtre est lavé avec un solvant adéquat, à plusieurs reprises, pour éliminer au maximum la morpholine et le dérivé gem-dimorpholiné qu'il peut retenir; il est ensuite séché, pesé, et son point de fusion est vérifié. Le filtrat est concentré sous pression réduite, pour éliminer le solvant et l'excès de morpholine. Le résidu constitué par le composé gem-dimorpholiné est recristallisé à l'aide d'un solvant convenable.

C'est ainsi que nous avons pu obtenir, par exemple, l'α, α-di-(N-morpholino)-toluène à partir de l'α, α-dichlorotoluène; le composé préparé a pu être identifié à celui obtenu par action directe de la morpholine sur le benzaldéhyde [2].

On pèse ensuite une quantité égale au 1/1000e de la masse moléculaire supposée. Le produit est mis dans un bécher avec une dizaine de centimètres cubes d'eau distillée; on le dose par l'acide chlorhydrique décinormal en présence d'hélianthine. Il est parfois nécessaire de chauffer un peu le mélange pour favoriser l'hydrolyse. Le résultat du dosage donne une confirmation de la masse moléculaire supposée.

Nous avons appliqué cette méthode à plusieurs composés gem-dihalogénés, et nos résultats sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.



(A)

| R. | Hal. | Point de fusion de (A) (°C). | M théorique. | M mesurée | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$— | Cl | 105 | 262 | 263,3 | 92 |
| $p$-$NO_2C_6H_4$— | Br | 195 | 307 | 308,5 | ([a]) |
| di-Cl-3.4 $C_6H_3$— | Br ([b]) | 108 | 331 | 331 | 85 |
| $C_6H_5$—CO— | Br | 84 | 290 | 291,6 | 90 |
| $H_5C_2O_2C$— | Br | 66 | 258 | 259,9 | 81 |
| NC— | Br | 124 | 211 | 422 ([c]) | 52 |

([a]) Nous n'avons pu calculer le rendement dans ce cas, car la séparation du composé gem-dimorpholiné et de l'halogénure n'a pu être réalisée de façon satisfaisante. Nous avons donc effectué directement l'hydrolyse acide à partir du mélange réactionnel hétérogène.

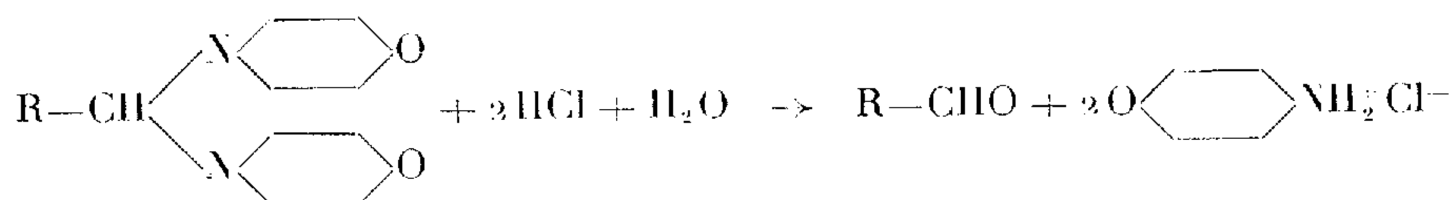
([b]) La préparation de ce nouveau composé, le dichloro-3.4 α, α-dibromotoluène, sera publiée ultérieurement.

([c]) L'hydrolyse du gem-di-(N-morpholino)-acétonitrile ne conduit pas à l'aldéhyde correspondant.

Pour parvenir à l'aldéhyde, on verse le composé diaminé (ou le mélange hétérogène de fin de réaction, lorsqu'on ne cherche pas à isoler le gem-dimorpholiné) sur un mélange d'acide chlorhydrique concentré en excès et de glace; on utilise une agitation vigoureuse. Lorsque tout le composé diaminé est dissous, l'aldéhyde est extrait suivant les méthodes habituelles.

Nous avons ainsi obtenu les résultats résumés dans le tableau II :

TABLEAU II.



| R. | Mode d'évaluation du rendement ([a]). | Rdt (%). | R—CHO. |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5$— | m | 82 | $É_{100} = 113$°C |
| $p$-$NO_2C_6H_4$— | h | 91 | F = 107° |
| di-Cl-3.4 $C_6H_3$— | h | 86 | F = 43° ([b]) |
| $C_6H_5$—CO— | m | 88 | F = 91° (monohydrate) |
| $H_5C_2.O_2C$— | m | 59 | É = 130° ([c]) |

([a]) m, le rendement est évalué par rapport au dérivé gem-dimorpholiné; h, le rendement est évalué par rapport au dérivé gem-dihalogéné (sans extraction intermédiaire du gem-dimorpholiné).

([b]) La littérature donne F = 43-44°C ([4]).

([c]) Le glyoxylate d'éthyle ([5]) a été caractérisé à l'aide de sa phénylhydrazone; nous obtenons un produit bien cristallisé F = 130°C [la littérature donne F = 129-130 et F = 128°C ([5]), ([6])].

L'application de cette méthode à la synthèse de dialdéhydes fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3457.
(2) R. A. HENRY et W. M. DEHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2271.
(3) ERDMANN et SCHWECHTEN, *Ann. Chem.*, 260, 1891, p. 72.
(4) W. TRAUBE, *Berichte*, 40, 1907, p. 4953.
(5) E. ZERNER, *Monatsh. Chem.*, 34, 1913, p. 1622.
(6) SCHEIBER et HÉROLD, *Berichte*, 46, 1913, p. 1108; *Ann. Chem.*, 405, 1914, p. 315.

*(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Rennes.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des nitriles en aldéhydes correspondants.* Note (*) de Mme **André Gaiffe** et M. **Robert Pallaud**, transmise par M. Marcel Delépine.

Par hydrogénation en présence de phénylhydrazine, les nitriles aliphatiques conduisent aux aldéhydes correspondants, le catalyseur utilisé étant le nickel de Raney.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié l'hydrogénation catalytique des nitriles aromatiques en présence de phénylhydrazine. La réduction s'effectuait sous pression, le catalyseur choisi étant du nickel de Raney.

Nous avons appliqué cette méthode aux nitriles aliphatiques et ainsi, nous avons pu préparer de la même façon les aldéhydes correspondants avec des rendements comparables à ceux que nous avons obtenus par réduction des nitriles aromatiques en aldéhydes. L'hydrogénation des nitriles catalysée par le nickel de Raney, ne présente aucune difficulté particulière; de ce fait, il n'est pas nécessaire, dans la grande majorité des cas d'opérer sous pression. Seule la durée de la réaction augmente un peu, mais le rendement en aldéhyde demeure inchangé : si les proportions de nitrile et de phénylhydrazine sont équimoléculaires, le rendement est de l'ordre de 30 %; si la quantité de phénylhydrazine est double de celle du nitrile, le rendement s'élève à 50 % environ, et peut atteindre 90 % en mettant en œuvre une proportion quadruple de phénylhydrazine par rapport au nitrile.

*Partie expérimentale.* — Le mélange de nitrile et de phénylhydrazine, en solution dans l'alcool éthylique est hydrogéné en présence de nickel de Raney, soit sous une pression de 70 kg pendant 5 h, soit sous pression atmosphérique pendant 8 h environ (jusqu'à ce que l'hydrogène ne soit plus absorbé). On filtre pour éliminer le catalyseur, on chasse l'alcool et acidifie le mélange par de l'acide chlorhydrique concentré. On extrait alors l'aldéhyde par de la ligroïne ou du cyclohexane.

Par l'une et l'autre méthodes, nous avons préparé les aldéhydes suivants :

1. *Le propanal* $C_2H_5$—CHO. Litt. $É_{760}$ 49°; tr. $É_{760}$ 49°. Analyse : $C_3H_6O$, calculé %, C 48,64; H 8,16; trouvé %, C 48,55; H 8,02.

2. *Le butanal* $C_3H_7$—CHO. Litt. $É_{760}$ 75°, tr. $É_{760}$ 74-76°; 2.4-dinitrophénylhydrazone, Litt. F 123°, tr. F 122°,5. Analyse : $C_4H_8O$; calculé %, C 66,62; H 11,18; trouvé %, C 66,48; H 11,22.

3. *L'isobutanal* $(CH_3)_2$CH—CHO. Litt. $É_{760}$ 64°; tr. $É_{760}$ 64°. Analyse : calculé %, C 66,62; H 11,18; trouvé %, C 66,18; H 11,32.

4. *Le valéraldéhyde* $C_4H_9$—CHO. Litt. $É_{760}$ 102-103°; tr. $É_{760}$ 103°. Thiosemicarbazone : litt. F 65°; tr. F 66°. Analyse : $C_5H_{10}O$ calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 70,34; H 11,58.

5. *L'aldéhyde isoamylique* $(CH_3)_2CH—(CH_2)_2CHO$. Litt. $É_{740}$ 121°; tr. $É_{760}$ 124°. Analyse : $C_6H_{12}O$ : calculé %, C 72,06; H 12,07; trouvé %, C 71,82; H 12,96.

6. *Le décanal* $C_9H_{19}—CHO$. Litt. $É_{12}$ 94°, tr. $É_{20}$ 106°; Litt. $n_D^{15}$ 1,4297, tr. $n_D^{20}$ 1,4254; 2.4-dinitrophénylhydrazone tr. F 237°. Analyse : $C_{10}H_{20}O$, calculé %, C 76,85; H 12,90; trouvé %, C 76,33; H 12,23.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

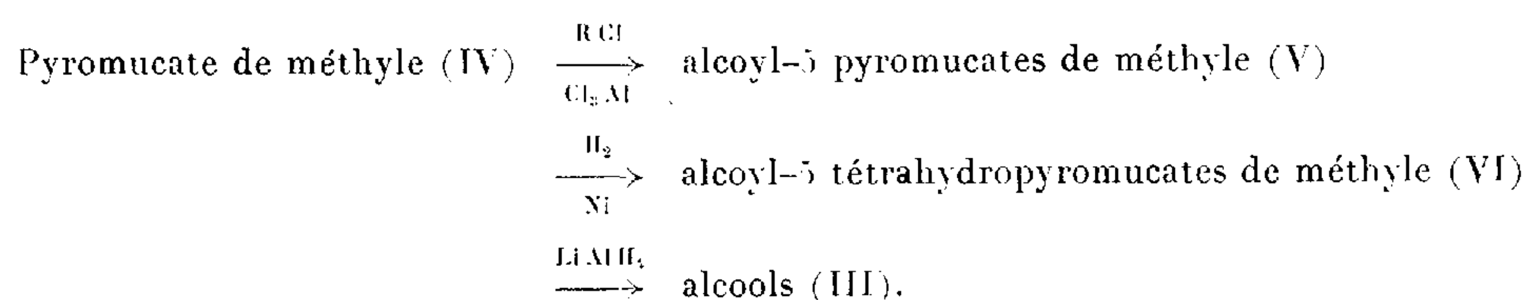
(1) A. Gaiffe et R. Paillaud, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1339.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation des alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols en alcoyl-2 dihydro-2.3 pyrannes.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Antoine Girantet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols sont déshydratés catalytiquement, avec agrandissement de cycle, en alcoyl-2 dihydropyrannes dont les propriétés chimiques, particulièrement celles concernant les additions sur la double liaison, sont identiques à celles du dihydropyranne ordinaire.

La déshydratation catalytique de l'alcool tétrahydrofurfurylique (I) en dihydropyranne (II) a été signalée par R. Paul [1]. Pour vérifier si l'agrandissement du cycle était généralisable, nous avons préparé les homologues de (I), c'est-à-dire les *alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols* (III), en utilisant la voie suivante :




Par catalyse, sur alumine chauffée à 360°, les alcools (III) donnent uniquement les *alcoyl-2 dihydro-2.3 γ-pyrannes* (VII); ces derniers sont hydrogénables catalytiquement en *alcoyl-2 tétrahydropyrannes* (VIII); par hydratation, à froid, en milieu acide, ils donnent des *ε-aldols* qui sont sous la forme semi-acétalique cyclique (IX), en accord avec Paul [2] et Helferich [3]; par contre, l'hydratation faite à chaud conduit principalement au produit d'addition de (IX) sur l'alcoyldihydropyranne (VII), c'est-à-dire à (X).

En outre, les dihydropyrannes (VII) additionnent l'alcool éthylique avec formation des acétals cycliques (XI).

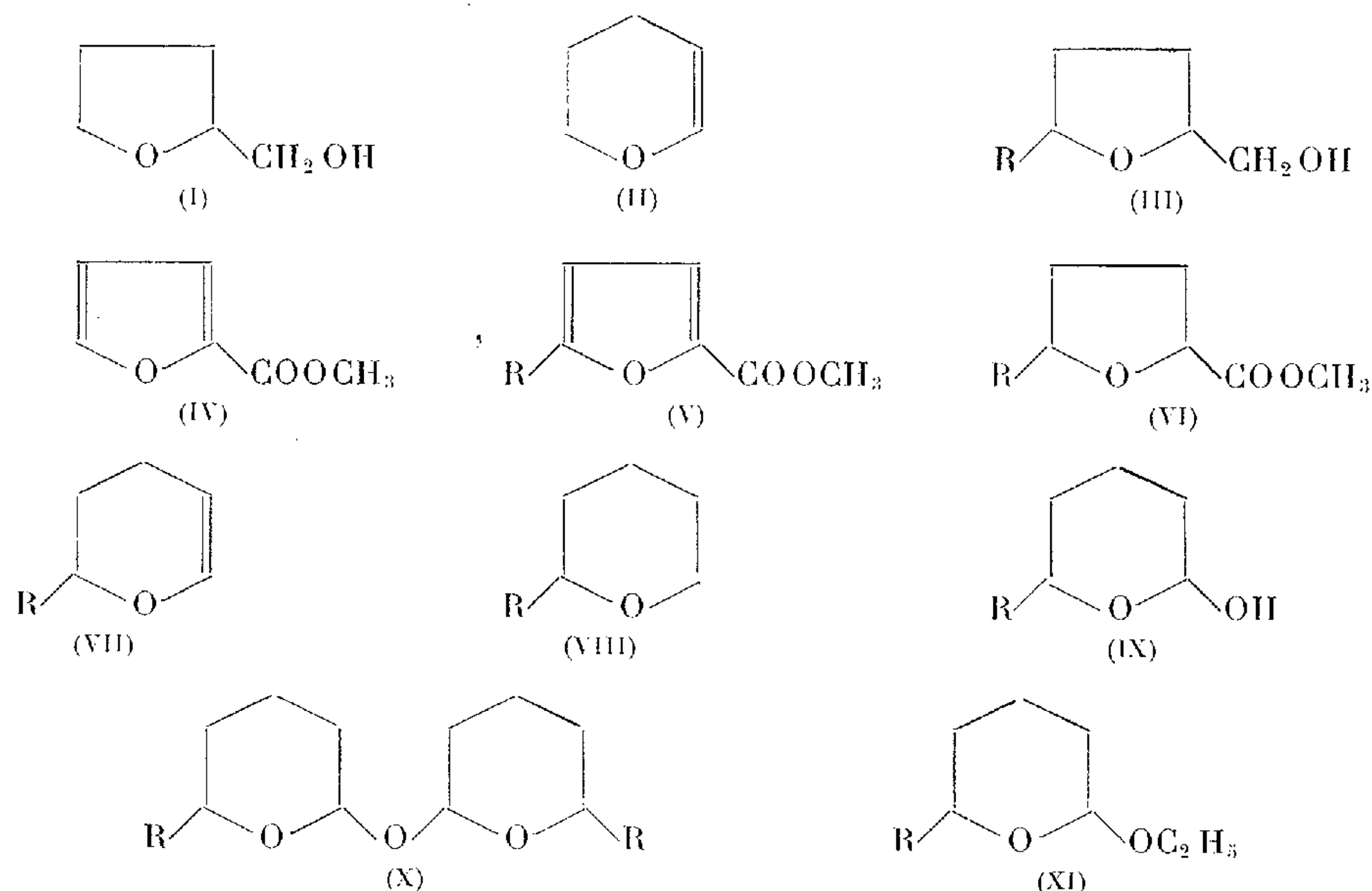
L'obtention des alcools (III) fera l'objet d'un autre Mémoire; nous ne signalerons ici que leurs propriétés.

*Méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol* $C_6H_{12}O_2$ (III, R = $CH_3$) : Liquide, $É_{12}$ 72°; $d_4^{25}$ 0,995; $n_D^{25}$ 1,4445. *Ester dinitrobenzoïque*, cristaux, F 79°.

*Isopropyl-5 tétrahydrofurylcarbinol* $C_8H_{16}O_2$ (III, R = *iso*-$C_3H_7$) : Liquide, $É_{14}$ 92°; $d_4^{25}$ 0,963; $n_D^{25}$ 1,4495. *Ester dinitrobenzoïque*, cristaux, F 46°.

*Tert. butyl-5 tétrahydrofurylcarbinol* $C_9H_{18}O_2$ (III, R = *tert.* $C_4H_9$) : Liquide, $É_{14}$ 92°; $d_4^{25}$ 0,952; $n_D^{25}$ 1,4505. *Ester dinitrobenzoïque*, cristaux, F 88°.

*Tert. amyl-5 tétrahydrofurylcarbinol* $C_{10}H_{20}O_2$ (III, R = *tert.* $C_5H_{11}$) : Liquide, $É_{13}$ 109°; $d_4^{25}$ 0,955; $n_D^{25}$ 1,4577. *Ester dinitrobenzoïque*, cristaux, F 63°.




*Méthyl-2 dihydro-2.3 γ-pyranne* $C_6H_{10}O$ (VII, R = $CH_3$) : Liquide, $É_{745}$ 107°; $d_4^{25}$ 0,893; $n_D^{25}$ 1,4395; Rdt 38 %.

*Isopropyl-2 dihydro-2.3 γ-pyranne* $C_8H_{14}O$ : Liquide, $É_{98}$ 82°; $d_4^{25}$ 0,883; $n_D^{25}$ 1,4477; Rdt 39 %.

*Tert. butyl-2 dihydro-2.3 γ-pyranne* $C_9H_{16}O$ : Liquide, $É_{88,5}$ 86°,5; $d_4^{25}$ 0,877; $n_D^{25}$ 1,4475; Rdt 47 %.

*Tert. amyl-2 dihydro-2.3 γ-pyranne* $C_{10}H_{18}O$ : Liquide, $É_{69}$ 101°; $d_4^{25}$ 0,884; $n_D^{25}$ 1,4540; Rdt 38 %.

*Méthyl-2 tétrahydropyranne* $C_6H_{12}O$ (VIII, R = $CH_3$) : Liquide, $É_{750}$ 101-102°; $d_4^{25}$ 0,851; $n_D^{25}$ 1,4160; composé déjà décrit ([1]).

*Isopropyl-2 tétrahydropyranne* $C_8H_{16}O$ : Liquide, $É_{750}$ 142°,5; $d_4^{25}$ 0,857; $n_D^{25}$ 1,4308.

*Tert. butyl-2 tétrahydropyranne* $C_9H_{18}O$ : Liquide, $É_{750}$ 157°; $d_4^{25}$ 0,857; $n_D^{25}$ 1,4350.

*Tert. amyl-2 tétrahydropyranne* $C_{10}H_{20}O$ : Liquide, $É_{71}$ 103°; $d_4^{25}$ 0,880; $n_D^{25}$ 1,4515.

*Méthyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne* $C_6H_{12}O_2$ (IX, R = $CH_3$) : Liquide, $É_{20}$ 89-90°; $d_4^{25}$ 1,002; $n_D^{25}$ 1,4460; composé déjà décrit ([3]). *Dinitrophénylhydrazone*, F 100-101°.

(*Méthyl-6′ α-tétrahydropyrannyloxy*)-2 *méthyl-6 tétrahydropyranne* $C_{12}H_{22}O_3$ (X, R = $CH_3$) : Liquide, $É_{20}$ 123-125°; $d_4^{25}$ 0,979; $n_D^{25}$ 1,4425.

*Isopropyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne* $C_8H_{16}O_2$ : Liquide, $É_{12}$ 124-125°; $d_4^{25}$ 0,947; $n_D^{25}$ 1,4462. *Dinitrobenzoate*, F 69°.

(*Isopropyl-6′ α-tétrahydropyrannyloxy*)-2 *isopropyl-6 tétrahydropyranne* $C_{16}H_{30}O_3$ : Liquide, $É_5$ 141-143°; $d_4^{25}$ 0,942; $n_D^{25}$ 1,4515;

*Tert. butyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne* $C_9H_{18}O_2$ : Liquide, $É_3$ 100°; $d_4^{25}$ 0,929; $n_D^{25}$ 1,4440. *Dinitrobenzoate*, F 71°.

(*Tert. butyl*-6′ *α-tétrahydropyrannyloxy*)-2 *tert. butyl*-6 *tétrahydropyranne* $C_{18}H_{34}O_3$ : Liquide, $É_3$ 149-150°; $d_4^{25}$ 0,930; $n_D^{25}$ 1,452.

*Tert. amyl*-6 *hydroxy*-2 *tétrahydropyranne* $C_{10}H_{20}O_2$ : Liquide, $É_{2,5}$ 115-116°; $d_4^{25}$ 0,926; $n_D^{25}$ 1,450.

*Tert. butyl*-6 *éthoxy*-2 *tétrahydropyranne* $C_{11}H_{22}O_2$ (XI, R = *tert.* $C_5H_{11}$) : Liquide, $É_{13}$ 79-80°; $d_4^{25}$ 0,902; $n_D^{25}$ 1,4358.

*Tert. amyl*-6 *éthoxy*-2 *tétrahydropyranne* $C_{12}H_{20}O_2$ : Liquide, $É_{17}$ 102-105°; $d_4^{25}$ 0,912; $n_D^{25}$ 1,4430.

*En résumé*, les alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols se comportent comme l'alcool tétrahydrofurfurylique lors de la déshydratation catalytique sur alumine; les dihydropyrannes substitués obtenus fournissent les mêmes réactions que le dihydropyranne ordinaire; on note cependant une réactivité plus faible dans les additions sur la double liaison.

(1) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 52, 1933, p. 1492.
(2) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1934, p. 976.
(3) B. HELFERICH, *Ber.*, 52, 1929, p. 1800.
(4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 919.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique*, 1, *rue Raulin, Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques o-acétamino-benzoylhydrazones.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les *o*-acétamino-benzoylhydrazones des composés carbonylés sont analogues à celles constatées entre les autres acylhydrazones de ces mêmes composés.

Poursuivant les recherches chimiques et physiques sur l'acide anthranilique et ses dérivés [1], j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet et le visible des *o*-acylaminobenzoylhydrazone des composés carbonylés du type (A) et de leurs produits de déshydratation (quinazolones, etc.).

(A) 

$2 - R.C(:Y).NH.C_6H_4.CO.NH.N:CR'R''$

(où R = alcoyle, aryle, OH, SH, $NH_2$ et leurs dérivés fonctionnels; Y = O, S, NH; R′, R″ = alcoyle, aryle).

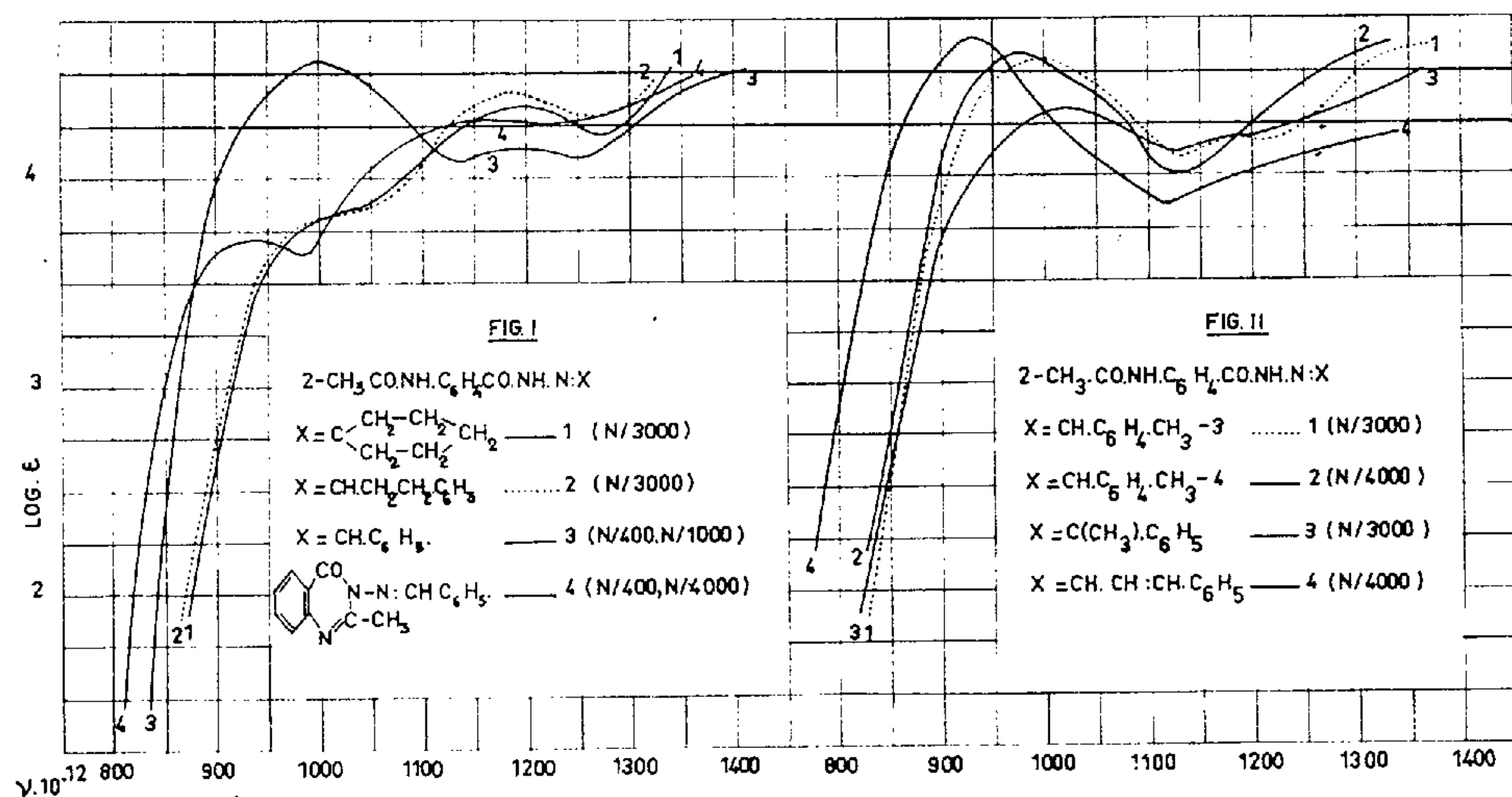
La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet des solutions dans l'alcool à 95 % des *o-acétaminobenzoylhydrazones* des composés carbonylés suivants : *cyclohexanone* [F 199°, 207°], *phényl*-3 *propionaldéhyde* (F 185°, 194°), *benzaldéhyde* (F 194°, 209-210°), *m-méthylbenzaldéhyde* (F 200°, 212°) *p-méthylbenzaldéhyde* (F 193°, 205°), *salicylaldéhyde* (F 222°, 244°); petites aig. presque incolores (jaune verdâtre)), *anisaldéhyde* (F 217°, 228°; prismes très courts), *o-nitrobenzaldéhyde* [F 234°, 254°; aig. presque incolores (jaune verdâtre)], *m-nitrobenzaldéhyde* [F 235°, 255°; aig. presque incolores (jaune verdâtre)], *p-nitrobenzaldéhyde* (F 240°, 265°; aig. jeune verdâtre), *cinnamaldéhyde* [F 230°, 249°; aig. presque incolores (jaune paille)], *furfural* (F 183°, 193°) et *acétophénone* (F 201°, 214°) ainsi que l'absorption de la *méthyl*-2 *benzalamino*-3 *quinazolone*-4 (F 185°; aig. cotonneuses).

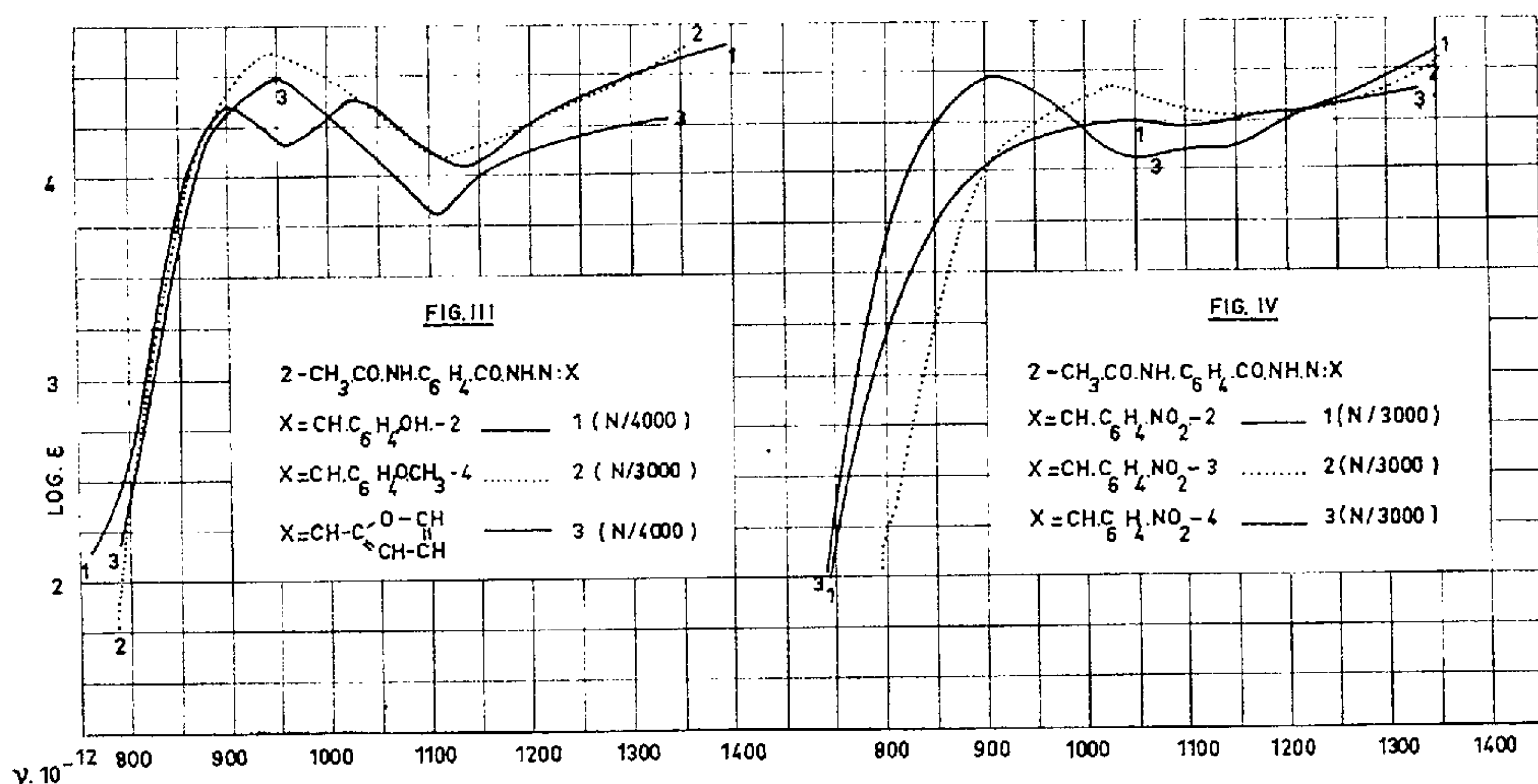
Les acétaminobenzoylhydrazones étudiées ont été préparées par les deux méthodes suivantes : 1° acétylation (avec de l'anhydride acétique) des *o*-aminobenzoylhydrazones correspondantes (Rdt presque quantitatif); 2° chauffage de la méthyl-2 amino-3 quinazolone-4 (1 mol) avec un excès des composés carbonylés (2 mol en général) à 95-100° pendant un temps très court; il se forme, également, dans certaines conditions, des méthyl-2 benzalamino-3 quinazolones-4.

L'examen des courbes d'absorption de ces substances montre que :

1° le passage de l'*o*-acétaminobenzoylhydrazine [1] aux *o*-acétaminobenzoylhydrazones de la cyclohexanone et des composés spectralement apparentés ne produit pas une modification importante de son absorption, en accord avec ce qu'on constate dans le cas de l'*o*-amino- et *o*-méthylaminobenzoylhydrazine.

2° le remplacement du cyclohexylidène de l'*o*-acétaminobenzoylhydrazone de la cyclohexanone par le benzylidène se traduit par une augmentation très importante de l'intensité de la bande A($\nu . 10^{-12} \sim 1000$) et par une diminution de l'intensité de la bande B ($\nu . 10^{-12} \sim 1200$) avec changement profond de la forme de sa courbe (remplacement des deux bandes par une seule) (*fig.* I).




3° La substitution au benzylidène de l'*o*-acétaminobenzoylhydrazone du benzaldéhyde des différents arylidènes s'accompagne de modifications spectrales analogues à celles constatées pour les autres acylhydrazones du benzaldéhyde étudiées (*fig.* I, II, III et IV).

4° l'acétylation du groupement amino de l'*o*-aminobenzoylhydrazone de la cyclohexanone et des composés spectralement apparentés se traduit par un déplacement très fort de la bande A vers les grandes fréquences et par une augmentation de l'intensité de la bande B sans changement

important de la fréquence de son maximum, en accord avec ce qu'on observe pour la N-acétylation de l'aniline et des composés spectralement analogues. Il en est de même pour l'acétylation du groupement amino des *o*-aminobenzoylhydrazones des composés carbonylés aromatiques où l'on constate, entre autres, la disparition de la bande « *o*-aminobenzoïque » A (déplacée vers les grandes fréquences et masquée par la bande suivante B). Il est à remarquer que l'effet spectral qualitatif (effet hypso- ou bathochrome, etc.) de l'acétylation du groupement amino (ou imino) fixé directement sur (ou dans) des structures spectralement aromatiques ou aromatoïdes est, en général, analogue à celui de la « saturation » de ce même groupement (passage aux aminoxydes, aux oximes N-substituées, aux sels, etc) (3) (recherches inédites).

5° Comme le passage des *o*-acétamino-benzoylarylamines aux méthyl-2 aryl-3 quinazolones-4 correspondantes, le passage de l'*o*-acétamino-benzoylhydrazone du benzaldéhyde à la méthyl-2 benzalamino-3 quinazolone-4 se traduit, entre autres, par une modification très importante de la forme de sa courbe (*fig.* I), courbe 4. Ceci permet de suivre par spectrophotométrie la transformation des dérivés *o*-acylaminobenzoylés des bases aromatiques aux composée quinazoloniques correspondants ainsi que la transformation inverse (recherches inédites).

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations précédentes dans le cas de composés hétérocycliques spectralement apparentés au benzène (pyridine, quinoléine, etc.).

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1942 et Mémoire sous presse; *Comptes rendus*, 252, 1956, p. 4011.

(2) Le premier nombre après le F indique le F lent et le second, s'il existe, le F instantané sur le Bloc Maquenne. Les substances étudiées, purifiées par cristallisation dans l'alcool, se présentent sous forme de petites aiguilles fines incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 113. Il faut lire dans cette Note *juxta-nucléaire* au lieu d'*extra-nucléaire*.

(*Laboratoire de Chimie organique*, I, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du radical libre hydroxyle sur les bases pyrimidiques.* Note (*) de M. **André Cier**, M^lle **Anne Lefier**, M^lle **Marie-Alix Ravier** et M. **Claude Nofre**, transmise par M. Henri Hermann.

L'action du radical libre hydroxyle, engendré par un réactif de Fenton modifié, a été étudiée sur diverses bases pyrimidiques. Ces bases sont hydroxylées au niveau de la position $C_5$. Les rendements en produits formés et les stabilités relatives des bases sont donnés.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit le comportement de diverses bases puriques soumises à l'attaque homolytique du radical hydroxyle, formé par un réactif de Fenton modifié. Il a été montré notamment que les bases d'intérêt biologique présentent une très grande stabilité vis-à-vis de ce réactif et ne subissent qu'une hydroxylation modérée au niveau de la position $C_8$. L'objet de ce travail a été de préciser le devenir, dans des conditions expérimentales analogues, de certains dérivés pyrimidiques qui constituent, avec les bases puriques déjà étudiées, les substances fondamentales des acides nucléiques.

Il doit être signalé tout d'abord l'intérêt, dans ce domaine, de recherches récentes qui ont trait à l'action des radiations ionisantes sur des solutions aqueuses de dérivés pyrimidiques en présence d'oxygène [2], [3]. L'effet principal observé est une attaque radicalique, de nature additive, sur la liaison insaturée $C_5$-$C_6$ du noyau pyrimidique, avec formation de dérivés glycoliques ou hydroxy-hydroperoxydiques. Compte tenu de ces résultats, nous n'avons pas recherché les dérivés d'addition, et nous nous sommes limités à l'identification des produits de substitution dont certains, d'ailleurs, peuvent être considérés comme résultant d'un processus additif intermédiaire.

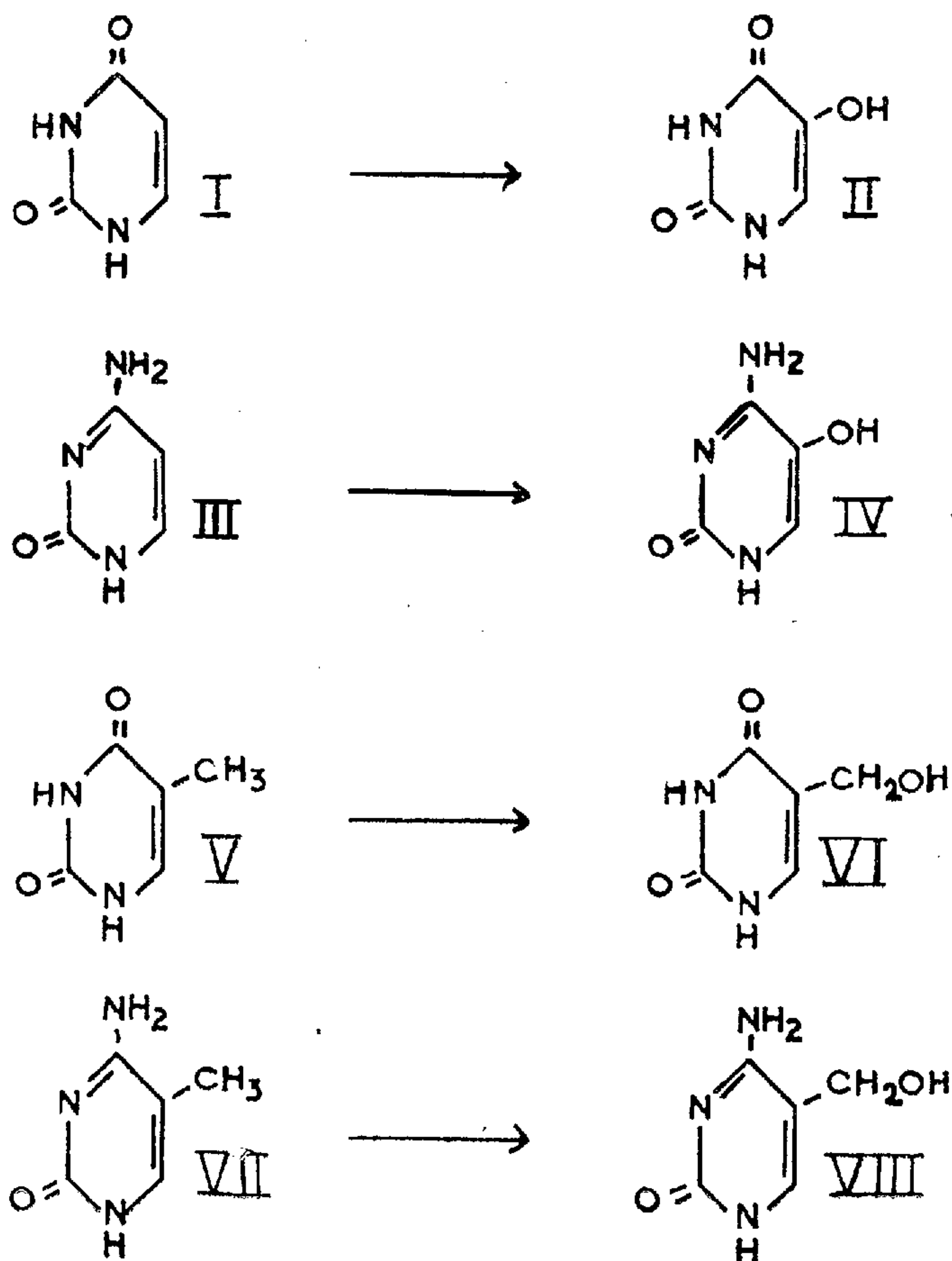
Les bases pyrimidiques utilisées comme substrat sont l'uracile (2.4-dioxypyrimidine), la cytosine (4-amino-2-oxypyrimidine) la thymine (5-méthyluracile) et la 5-méthylcytosine. Le système chimique générateur du radical libre hydroxyle que nous avons employé est un réactif de Fenton modifié [4], l'ion ferreux étant chélaté par l'éthylènediaminetétracétate sodique (EDTA) en un chélate 1 : 1.

Le mode opératoire est le suivant : dans une solution de tampon phosphate 0,067 M, type Soerensen, de pH 7,2 (50 ml), en équilibre avec l'air, dissoudre successivement le composé pyrimidique (50 $\mu$moles), l'EDTA (50 $\mu$moles) et le sulfate ferreux (50 $\mu$moles); ajouter le peroxyde d'hydrogène (100 $\mu$moles) et maintenir 20 mn, à 37°C, en flacon bouché.

Le milieu réactionnel, après concentration sous vide, est fixé sur colonne (30 × 1,2 cm) de Dowex 50-X 8-$H^+$ (200-400 « mesh »). L'éluant, choisi en fonction du substrat initial, est l'eau pour l'uracile, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1N pour la thymine, 2N pour la cytosine et la

5-méthylcytosine. Recueilli par fractions de 2 ml, l'éluat est analysé par spectrophotométrie. Les fractions présentant un maximum d'absorption entre 215 et 320 mμ sont soumises à une chromatographie monodimensionnelle descendante sur papier Whatman nº 1, dans les systèmes solvants *n*-propanol-eau (10 : 3) et isopropanol-acide chlorhydrique ($d = 1{,}19$)-eau (65 : 18,3 : 16,7) ([2]). Les dérivés pyrimidiques, localisés sur les chromatogrammes par un rayonnement ultraviolet (254 mμ), sont élués par l'eau et purifiés par passage sur colonne (10 × 1,2 cm) de Dowex 50. Les $R_f$, de nouveau établis dans les deux systèmes solvants, et les spectres d'absorption ultraviolette à différents pH, sont suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des produits.

Les résultats suivants ont été obtenus : l'uracile (I) conduit à l'acide isobarbiturique (II) avec un rendement de 6,5 %; la cytosine (III) à la 5-hydroxycytosine (IV) avec un rendement de 4,7 %; la thymine (V) au 5-hydroxyméthyluracile (VI) avec un rendement de 0,7 %; la 5-méthylcytosine (VII) à la 5-hydroxyméthylcytosine (VIII) avec un rendement de 0,6 %. Il n'a jamais été observé d'hydroxylation sur la position $C_6$, ou, à partir des dérivés 4-aminés, de désamination oxydative.



Dans nos conditions expérimentales, les stabilités relatives des substrats pyrimidiques s'échelonnent, dans l'ordre croissant de résistance de ces bases, comme suit : uracile (20 % d'uracile retrouvé après réaction), cytosine (22 %), 5-méthylcytosine (71 %), thymine (72 %). Il n'est pas sans intérêt de comparer ces résultats, qui témoignent de la fragilité des bases pyrimidiques quand elles sont soumises à l'attaque du radical libre hydroxyle, à ceux obtenus avec les bases puriques, qui, dans des conditions similaires, demeurent pratiquement inchangées ([1]). Cette dégradation des bases pyrimidiques doit résulter, sans doute, d'un mécanisme compétitif mettant en jeu la liaison insaturée $C_5$-$C_6$, apte à subir préférentiellement une addition homolytique, comme il l'a été montré avec les radiations ionisantes ([2]), ([3]).

Enfin, il doit être noté que, s'il ne peut être établi de parallélisme entre les résistances relatives des bases pyrimidiques et les valeurs de leur énergie de résonance par électron $\pi$, il existe, en revanche, d'excellentes corrélations entre l'orientation de l'hydroxylation radicalique observée expérimentalement et les valeurs théoriques des indices de valence libre que prévoit la méthode des orbitales moléculaires ([5]).

(*) Séance du 3 janvier 1962.

([1]) C. Nofre, A. Lefier et A. Cier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 687.

([2]) B. Ekert et R. Monier, *Nature*, 184, 1959, p. B. A. 58; 188, 1960, p. 309.

([3]) G. Scholes, J. F. Ward et J. Weiss, *J. Mol. Biol.*, 2, 1960, p. 379.

([4]) A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.

([5]) A. Pullman et B. Pullman, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 904.

(*Division de Chimie et Pharmacologie du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, 108, boulevard Pinel, Lyon, 3e.*)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie et minéralisation du Lias supérieur et de la base du Dogger de la région de Privas (Ardèche)*. Note (*) de M. **Serge Elmi**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La stratigraphie des assises du Lias supérieur et du Bajocien-Bathonien de la région de Privas n'a jamais été établie avec une grande précision. En effet, certains niveaux sont pauvres en Céphalopodes et il est difficile d'observer une série continue en raison du morcellement des formations par de nombreuses failles.

F. Roman ([1]), ([2]) a établi la succession de ces étages dans la région privadoise en se basant sur des observations de terrain trop partielles et sur un matériel de collection mal repéré. Récemment, R. Mouterde ([3]) a fait le point des connaissances acquises, tout en soulignant leur imprécision.

La stratigraphie de cette région est caractérisée par deux faits importants : disposition lenticulaire de nombreuses assises et terminaison en biseau vers l'Ouest des couches du Lias et de la plus grande partie de celles du Dogger. A la suite d'études détaillées de terrain, j'ai pu établir la succession suivante :

1. *Toarcien-Aalénien.* — Bien développées à Coux et le long de la N. 104 à l'Est de Privas, les assises toarciennes sont peu fossilifères et montrent d'importantes variations d'épaisseur. Elles reposent sur des grès à ciment calcaire avec grandes belemnites et pectinidés du Lias moyen.

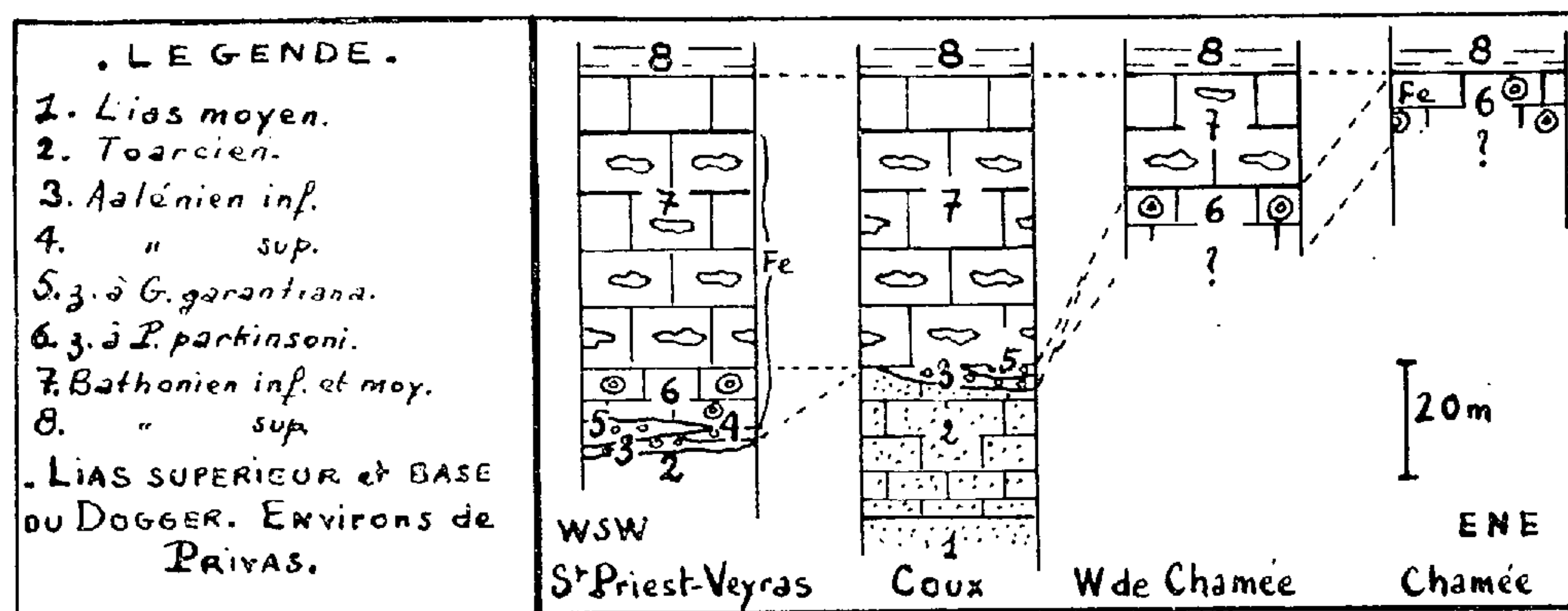
*a.* A la base et de Privas à la Jaubernic (au Nord de Coux), le Toarcien se présente à l'état de calcaires à entroques, noirâtres, détritiques, localement riches en pyrite, avec passées marneuses. Son épaisseur ne dépasse pas 25 m. *Hildoceras bifrons* (Brug.) a été récolté en plusieurs endroits à quelques mètres au-dessus de la base. La partie supérieure n'a livré que des térébratules et des belemnites. La rareté des fossiles explique que F. Roman [([2]), p. 36] rapporta cette assise au Bajocien. Cependant j'ai récolté, à Côte-Chaude, au Nord-Ouest de Coux, *Lioceras opalinum* (Rein), au-dessus de ces calcaires à entroques qui correspondent donc au Toarcien et peut-être à la base de l'Aalénien. Plus au Nord, près du hameau des Baumes, le Toarcien devient plus détritique et atteint 50 m d'épaisseur.

*b.* Au-dessus existe une brèche à gros cailloux de quartz, avec ciment de calcaire à entroques gris et gros radioles de *Cidaris cucumifera* Ag. (0,40 m au maximum). Je l'ai observée en place à Côte-Chaude au-dessus de la formation précédente et non au-dessous comme le dit F. Roman ([2]). Cette assise, à surface supérieure rubéfiée, disparaît rapidement vers le Sud. Les Ammonites : *Lioceras opalinum* (Rein.), *L.* cf. *gracile* Buck., *L.* cf. *plicatellum* Buck. sont associées à une riche faune de Brachiopodes et de Lamellibranches. Le niveau à *Cidaris cucumifera* correspond donc à la zone à *Lioceras opalinum.* A Coux, il n'y a aucune trace d'Aalénien

supérieur, mais des fossiles de ce niveau ont été cités dans le minerai de fer de Saint-Priest. Ainsi dans la région de Privas, l'Aalénien a subi d'importants remaniements et n'est représenté que par des dépôts lenticulaires.

2. *Bajocien.* — Je n'ai pu observer aucun affleurement de Bajocien inférieur et moyen. Il est probable que les faunes citées de ces niveaux proviennent de couches lenticulaires traversées par les galeries des mines de Saint-Priest-Veyras.

*a.* A Côte-Chaude, au-dessus de la brèche à *Lioceras*, se trouve une mince lentille calcaire ayant livré *Bigotites* sp. et qui correspond à la zone à *Garantiana garantiana.* Cette zone présente le même mode de gisement dans les mines de Saint-Priest-Veyras et au Sud du col de l'Escrinet (4).




*b.* Près de Chamée (commune de Flaviac) affleurent des calcaires argileux noirâtres, riches en entroques, épais de 10 m environ. La faune, avec *Parkinsonia* cf. *parkinsoni* (Sow.), indique le Bajocien terminal. Au-dessus, viennent des calcaires argileux et des marnes à *Choffatia* du Bathonien supérieur. Le niveau à *Parkinsonia* est localement imprégné d'hématite de substitution et il fut autrefois exploité. Le minerai de Chamée n'appartient donc pas à l'Aalénien comme le pensait F. Roman [(2), p. 37]. J'ai retrouvé le même niveau à *Parkinsonia*, fossilifère et en place, dans les mines de Saint-Priest (réseau de Grosjeanne) où il contient des traînées d'hématite. La gangue des *Parkinsonia parkinsoni* (Sow.) signalées par F. Roman (1) est identique. Les couches de cette zone sont également lenticulaires : elles n'existent, ni à Coux, ni à Privas.

3. *Bathonien inférieur et moyen.* — Dans les galeries de mines de Saint-Priest, le niveau à *Parkinsonia* est surmonté par des calcaires noirâtres, en bancs séparés par des joints marneux et riches en nodules siliceux. *Ils sont localement imprégnés d'hématite* qui fut exploitée. Ils m'ont livré *Oecotraustres* sp. et *Choffatia* cf. *arisphinctoïdes* Ark. Un gros *Procerites fullonicus* Buck. de la collection Malbos à Privas en provient. Non minéralisée, la même formation, avec *Cancellophycus* et empreintes de gros *Procerites*, affleure à Privas et à Coux au-dessus du Lias supérieur ou du

Bajocien supérieur lenticulaire. Ces couches disparaissent vers l'Est, près de Chamée. Par sa faune, cet ensemble appartient au Bathonien inférieur et moyen sans qu'il soit possible de le subdiviser. Son épaisseur, considérable dans les mines de Saint-Priest et à Coux (50 m), se réduit vers le Nord et le Nord-Est avant de se terminer en biseau.

Vers l'Ouest, ces calcaires à rognons siliceux disparaissent très vite et à l'extrémité Est du Charray les marnes du Bathonien supérieur recouvrent directement des grès calcaires aaléniens à surface terminale rubéfiée.

La série du Lias supérieur et de la base du Dogger de la région privadoise est ainsi précisée. Les récoltes de faunes en place, l'observation des relations des couches entre elles et les recherches dans les anciennes galeries de mines ont permis de paralléliser les formations ferrugineuses avec leurs homologues non minéralisées des environs de Privas et de Coux.

Les variations de puissance du Toarcien, qui devient plus épais et plus détritique lorsqu'on s'approche de la faille cévenole et des affleurements de micaschistes, semblent indiquer la proximité d'un haut fond à cette période. Le régime de lacunes et de dépôts lenticulaires aux faciès souvent grossiers soulignent l'importance des ravinements sous-marins au cours de l'Aalénien et du Bajocien.

Les minerais d'âge aalénien, bajocien et bathonien sont dus incontestablement à un phénomène de substitution qui ne se rencontre plus dans les marnes qui leur sont superposées contrairement à ce que supposait F. Roman [1]. En effet, à Saint-Priest, les calcaires à rognons siliceux, dont l'âge bathonien inférieur et moyen est maintenant établi, sont minéralisés presque jusqu'à leur sommet et l'imprégnation ne monte pas plus haut.

D'autre part, près des Baumes, où elle met en contact le Toarcien et les grès de base du Trias ardéchois, la faille cévenole montre des imprégnations d'hématite et des brèches tectoniques localement ferrugineuses. Minéralisation de faille et phénomènes de substitution sont certainement liés, expliquant la genèse des minerais de fer de Saint-Priest-Veyras.

(*) Séance du 3 janvier 1962.
(1) F. Roman, *Trav. Lab. Géol. Lyon*, 23, 1935.
(2) F. Roman, *Actual. scient. indust.*, 1090, 1950.
(3) R. Mouterde, *Mém. Bur. Rech. géol. min.*, 4, 1961, p. 853.
(4) R. Busnardo et S. Elmi, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1, 1961, p. 16.

*(Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Lyon.)*

GÉOLOGIE. — *Le déplacement de l'Europe occidentale.*
Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En 1922, dans une conférence restée célèbre, Émile Argand eut l'idée de certaines disjonctions récentes du domaine méditerranéen. En particulier, la Corse et la Sardaigne étaient replacées en bordure des côtes franco-espagnoles — et ceci après les bouleversements majeurs de la tectonique tertiaire. Or cette vue est étayée aujourd'hui par de nombreuses observations géologiques. Et, d'autre part, si l'on tient compte de la dynamique de l'Afrique du Nord, elle conduit à mettre en lumière un déplacement wegenérien de l'Europe occidentale.

Le Musée océanographique de Monaco a dressé en 1960, sous la direction de J. Bourcart, une carte topographique sous-marine de la Méditerranée occidentale. Or, comme le notait Paul Fallot, le document évoque les grandes distensions d'Argand. Il n'y a pas de passage progressif entre le modelé littoral et les plaines abyssales. Mais, au contraire, des pentes accusées limitent avec une netteté saisissante les bâtis continentaux, en apparence indépendants les uns des autres et séparés par les grands fonds sous-marins. Certaines configurations semblent trahir un ancien morcellement de la croûte terrestre.

Regardons la Corse et la Sardaigne. Si leur contour réel correspond à la lisière de la plaine abyssale, elles s'adaptent avec aisance au précontinent européen, mais dans une position unique et précise. Le site d'Ajaccio vient alors à 75 km au Sud de Nice, et celui de Cagliari en Sardaigne, à 140 km au Nord-Nord-Est de la ville de Mahon à Minorque.

Or une telle situation du bloc corso-sarde permet de rapprocher des secteurs ayant entre eux des analogies remarquables.

L'extrémité sud de la Sardaigne, l'Iglesiente, est une région assez complexe où tous les problèmes n'ont pas encore été examinés en détail. Mais certains terrains sont bien connus et B. Gèze (1) a été frappé par leurs ressemblances étroites avec les formations géologiques du Languedoc. Il y a même une « identité presque absolue » des assises dans le Primaire ancien. Le Cambrien sarde, en effet, célèbre par ses calcaires minéralisés, est pratiquement le même que celui de la Montagne Noire. Les divers faciès français se retrouvent en Sardaigne, dans le même ordre de succession stratigraphique, avec des fossiles comparables. Les similitudes vont jusqu'à des particularités lithologiques mineures, tels des grès à *Olenopsis* piquetés de limonite, ou des schistes à *Paradoxides* caractérisés par leur aspect versicolore. Or, si l'on replace le bloc corso-sarde comme il a été indiqué, la distance de l'Iglesiente à la Montagne Noire diminue de 350 km, elle est ramenée de 600 à 250 km seulement.

Cette proximité ancienne — et supposée — du continent européen

permet de situer la Nurra au voisinage de la Provence, l'île d'Asinara venant à une cinquantaine de kilomètres des îles d'Hyères. Or, le Nord-Ouest de la Sardaigne et les régions de Toulon ou Marseille ont une physionomie commune. Les travaux de A. M. Oosterbaan, S. Vardabasso, G. Charrier en témoignent. Dans les deux cas, le bâti primaire contient des gneiss et micaschistes passant à un ensemble de quartzites et phyllades. A du Permien détritique, à intercalations volcaniques, succède, chaque fois, un Trias « germanique », analogue par ses dépôts et divers fossiles. Le Jurassique calcaréo-dolomitique, le Crétacé avec ses faciès à Rudistes, l'Oligocène lacustre, les calcaires tendres du Miocène, tous ces terrains conservent un air de famille lorsqu'on va du midi de la France en Sardaigne. D'autre part, les bauxites de la Nurra, étudiées tout récemment [2], ont les mêmes conditions de gisement que celles de Provence : revêtant des niveaux urgoniens, elles supportent elles aussi des calcaires à Hippurites du Crétacé supérieur.

Dans la reconstitution hypothétique du puzzle méditerranéen — reconstitution basée sur la carte des fonds sous-marins —, la Corse s'allonge parallèlement à la Côte d'Azur, l'Estérel est en face de l'actuel golfe de Porto. Voyons les faits géologiques. Dans une très belle étude [3], P. Bordet a décrit la région comprise entre Saint-Raphaël et Cannes. Des rhyolites permiennes — les fameux porphyres rouges de l'Estérel — se sont accumulées dans un vaste fossé d'effondrement et font suite à des épanchements andésitiques. Or un volcanisme semblable et de même âge intéresse la Corse, entre Calvi et le golfe de Porto [4]. Il s'agit d'un complexe de tufs rhyolitiques et de laves acides, surmontant lui aussi des andésites, limité, au moins dans sa partie méridionale, par une grande faille d'effondrement. La largeur de cet ensemble atteint 6 à 10 km comme au Nord-Est de Saint-Raphaël. Et ses affleurements viennent se placer dans le prolongement exact des porphyres du Var — à condition, toutefois, de restaurer selon leur encastrement primitif les deux domaines supposés disjoints.

Toutes ces concordances tendent à valoriser l'ancienne intuition d'Argand, à savoir l'écartement de l'Europe et du bloc corso-sarde. Bien sûr, les arguments ont été choisis et je n'ai pas évoqué certaines difficultés apparentes, en particulier si l'on cherche des corrélations entre Minorque et la Sardaigne méridionale. Mais il est une autre concordance, d'ordre dynamique celle-là, qui me paraît décisive. Traversons la Méditerranée.

J'ai montré peu à peu que l'Afrique du Nord est recoupée par une série cumulative de décrochements profonds, parallèles entre eux, jouant à sens unique. La question est reprise dans une étude sous presse [5]. Le résultat global de cette tectonique est une déformation de toute la Berbérie, déformation intense et très jeune. Si Tanger, par exemple, est pris comme référence, Tunis s'est déplacé de 350 km vers le Nord-Est depuis le Miocène supérieur.

Or le phénomène ne paraît s'expliquer que par un freinage localisé,

dû à l'Espagne, du bouclier africain progressant vers le Nord. Mais, si l'Afrique s'est avancée au Nord, par rapport à l'Europe, les cisaillements du Maghreb obligent à déplacer le site de Tanger d'Est en Ouest, ce qui conduit à une impossibilité mécanique. Il faut donc concevoir un déplacement effectif de Tanger en direction du Nord-Ouest. Et, si l'on tient compte des dislocations africaines, l'amplitude calculable du mouvement est de 350 km (5).

Si Tanger s'est déplacé, Gilbratar aussi et le Sud de l'Espagne. Or je n'ai pas connaissance, en Espagne ou en France, de dislocations assez récentes et intenses permettant d'absorber les 350 km du mouvement supposé. L'Europe occidentale aurait donc cheminé en direction du Nord-Ouest depuis le Miocène?

Revenons à la Sardaigne et à sa disjonction envisagée au début de l'article. La distance qui sépare l'Iglesiente de la Montagne Noire aurait précisément varié de 350 km et ceci grâce à un mouvement dirigé du Nord-Ouest au Sud-Est ou *vice versa*.

Toutes les données s'harmonisent. Argand avait raison. L'Europe, poussée par l'Afrique, a laissé en retrait le bloc corso-sarde. Il s'agit là d'un événement tardif. La localisation des séismes maghrébins paraît même impliquer la poursuite actuelle du mouvement de dérive (6).

Notons que la Corse semble avoir été heurtée par l'Italie et redressée ainsi vers le Nord. J'entrevois, vers l'île d'Elbe, une tectonique d'agglomération des socles, tectonique rejoignant les idées de L. Glangeaud sur l'assemblage en « mosaïque » de certains panneaux de l'écorce.

Il sera intéressant, tout en reprenant quelques aspects de la géologie européenne, d'effectuer diverses mesures de paléo-magnétisme et de confronter leurs résultats à la notion d'un mouvement wegenérien que je crois effectif.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) B. Gèze, *Boll. della Soc. geol. italiana*, 71, 1955, p. 144-150.

(2) G. Cocco et G. Pecorini, *Acc. Naz. dei Lincei, Memorie*, 8e série, vol. 5, 1959, p. 173-214.

(3) P. Bordet, *Étude géologique et pétrographique de l'Estérel*, Paris, 1951.

(4) H. W. Van Tellingen, *Géologie et pétrologie de la région de Porto*, Amsterdam, 1955; J. W. A. Bodenhausen, *Géologie de la région au Nord du golfe de Porto*, Amsterdam, 1955.

(5) G. Dubourdieu, *Dynamique wegenérienne de l'Afrique du Nord* (sous presse).

(6) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 884.

(*Collège de France, Géologie.*)

GÉOLOGIE. — *L'enchaînement des faciès et des faunes dans le cadre des cycles sédimentaires.* Note de M. **André Klingebiel**, M^lle **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La comparaison des séquences lithologiques et faunistiques dans les sédiments du Paléogène nord-aquitain, permet de caractériser les « niveaux de transition » dont la position stratigraphique à la base des séquences sédimentaires est mise en évidence.

L'étude paléontologique et sédimentologique de nombreuses séries sédimentaires intéressant l'ensemble des terrains paléogènes dans le Nord de l'Aquitaine nous amène à formuler quelques remarques sur les liaisons existant entre les termes lithologiques et faunistiques durant cette période.

En premier lieu, il a été procédé à une reconstitution précise et détaillée des strates traversées par les forages, à partir des données comparées de la diagraphie électrique, de l'analyse granulométrique, minéralogique et physicochimique des déblais ou des carottes. Des termes lithologiques, d'épaisseur souvent inférieure au mètre, ont été ainsi définis et leur superposition a fait l'objet d'analyses séquentielles adaptées au contexte paléogéographique des coupes.

En faisant abstraction des séquences mineures ou microscopiques qui ne peuvent être observées que sur des carottes, deux types de séquences d'échelle bien distincte ont été mis en évidence :

— Des séquences moyennes traduisant fidèlement les continuelles oscillations de la ligne de rivage en fonction des modalités de répartition des apports terrigènes dans un cadre paléogéographique déterminé.

— Des séquences majeures, constituées par un ensemble de séquences moyennes dont l'évolution générale représente les grands faits d'un cycle sédimentaire normal traduisant en principe une transgression suivie d'une régression. On y constate une succession de termes détritiques sableux, argileux, puis calcaires et enfin colloïdaux à évaporites.

C'est ainsi que trois séquences de ce dernier type correspondant approximativement à l'Éocène inférieur, moyen et supérieur, peuvent être distinguées.

L'intégration des lithofaciès dans cette évolution sédimentaire virtuelle permet de déceler, en fonction de leur localisation dans le bassin, les anomalies de sédimentation, qui reflètent plus ou moins directement les phénomènes tectoniques affectant la région considérée.

En second lieu, les ensembles faunistiques liés à ces faciès ont été examinés dans le cadre de cette évolution lithologique et paléogéographique. A des récurrences de faciès correspondent des récurrences de faune. Mais, sur ces dernières agit le facteur temps et son corollaire, l'évolution

biologique. En conséquence, si dans des faciès similaires on rencontre des organismes comparables, les différences morphologiques éventuellement spécifiques entre ces derniers sont d'autant plus marquées que l'intervalle de temps qui les sépare est plus grand, et surtout qu'entre les deux stades lithologiques considérés, s'est produite une évolution sédimentaire plus complète. La connaissance des caractères évolutifs de la faune permet alors de dater des faciès semblables, et inversement la définition de ces caractères évolutifs est possible si l'âge relatif de ces faciès est connu.

On peut citer, à titre d'exemple, le développement des formes plates de Nummulites au sein des faciès calcaréo-sableux qui marquent le début de chacune des trois principales subdivisions de l'Éocène nord-aquitain :

— à l'Éocène inférieur : *Nummulites exilis*, *N. sœrenbergensis*, *N. fraasi.*;

— à l'Éocène moyen : *Nummulites aquitanicus*, *N. cf. buxtorfi*;

— à l'Éocène supérieur : *Nummulites brongniarti*, *N. aff. fabianii.*

L'interprétation stratigraphique de tels niveaux est rendue plus délicate lorsqu'au cours d'une même phase de transgression, se produit une migration latérale des faciès et surtout lorsque le mouvement transgressif se manifeste avec un décalage très marqué dans le temps dans des zones différentes d'un même bassin ou dans des bassins voisins. Cependant, il est toujours possible de définir la position stratigraphique d'un horizon particulier si, tout en tenant compte de son lithofaciès, l'on se base sur l'évolution d'une ou plusieurs espèces.

Ainsi, dans l'Éocène inférieur de la province nord-aquitaine, la transgression immerge successivement des surfaces topographiques auxquelles la tectonique locale a conféré une disposition en « marches d'escalier » ([1]). L'installation du régime marin sur chacun de ces paliers, débute avec des dépôts soit calcaréo-quartzeux, soit gréseux où domine l'élément détritique. A un tel milieu de dépôt, est toujours associé un ensemble de Nummulites dont la majorité appartient au type morphologique plat ([2]). Il en résulte que cet Éocène inférieur, qui s'étale, dans le Bordelais, en trois phases transgressives principales, est successivement caractérisé, dans ses faciès de bordure par des groupes dominés par : *Nummulites sœrenbergensis*, puis *Nummulites exilis* et enfin *Nummulites planulatus*. A une échelle plus réduite, il existe d'ailleurs des formes intermédiaires, ayant alors valeur de sous-espèces et significatives de conditions paléogéographiques locales, dans le cadre de chacune des trois phases précédemment reconnues.

Il résulte de ces observations que, dans les faciès de transgression où la faune possède souvent des caractères mixtes, si de nombreuses espèces témoignent seulement d'un certain héritage de la période précédente, l'apparition d'autres formes reflète précisément l'installation des nouvelles modalités paléogéographiques du milieu. Les « niveaux de transition » qui se développent alors, affectent donc le domaine de la sédimentation marine permanente où, du point de vue lithologique, on n'observe parfois que des échos atténués des variations paléogéographiques. Dans les zones

antérieurement émergées, la faune présente des caractères nettement plus tranchés par rapport à celle de la période précédente.

*En conclusion*, ce n'est qu'à la suite de l'examen de l'ensemble des variations, tant lithologiques que faunistiques, caractérisant un cycle sédimentaire, qu'une formation peut être tout d'abord reconnue comme étant un « niveau de transition », et ensuite interprétée avec certitude, sur le plan stratigraphique, comme le début d'une nouvelle période.

(1) M. VIGNEAUX, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2103.
(2) M. VEILLON et M. VIGNEAUX, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 243-244.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Répartition des minéralisations dans l'évolution géologique du Massif armoricain.* Note (*) de M. **Louis Chauris**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'insertion des diverses minéralisations du Massif armoricain — aussi bien épigénétiques que syngénétiques — dans le cadre de son évolution géologique depuis le Briovérien jusqu'au Quaternaire, peut être schématisée logiquement.

1. Des dunites serpentinisées et des gabbros plus ou moins transformés en amplibolites sont liés aux formations ophiolitiques de la phase géosynclinale briovérienne (série d'Erquy). Les serpentines, peu abondantes dans le Nord de la Bretagne, sont plus développées dans le Sud, en particulier à Peumerit, près de la baie d'Audierne; localement, ces serpentines renferment de la chromite. Les amphibolites de Maisdon sont riches en ilménite. Par contre, aucun indice de cuivre n'a été observé en liaison avec les coulées basiques briovériennes. La pauvreté du Massif armoricain en cuivre est un des traits les plus étonnants de sa métallogénie.

2. Les granites cadomiens sont stériles. Ce caractère est frappant aussi bien dans le Bocage normand que dans le Morbihan (granite de Lanvaux); toutefois, il n'est pas dû à une application du concept de grande profondeur d'érosion, puisque, au moins en Normandie, ces granites paraissent peu érodés.

3. Le grès armoricain (Arénig) renferme de petites concentrations de monazite (placers fossiles). La répartition et l'importance des minerais de fer ordoviciens montrent que leur formation est liée à un trait majeur de la paléogéographie silurienne. Les minerais de fer dévoniens sont moins développés.

4. La mise en place de divers types de granite lors des plissements hercyniens a été accompagnée et suivie par la formation de nombreux gisements pneumatolytiques.

La liaison des gisements stannifères avec les longues bandes syntectoniques de granite à deux micas du Morbihan et de la Loire-Atlantique est très nette. Ainsi la formation du gisement de cassitérite d'Abbaretz est en relation directe avec les mouvements ayant accompagné et suivi de près la mise en place du granite [1].

Des massifs à contour circonscrit tardi-tectoniques de Bretagne méridionale, rattachés aux massifs allongés syntectoniques, sont également stannifères, mais ici la mise en place de la minéralisation pneumatolytique s'est effectuée dans des fissures transversales plus récentes (La Villeder), alors qu'elle s'était localisée dans les fractures directionnelles des massifs syntectoniques.

Les greisens à cassitérite, wolfram et scheelite du granite de Saint-Renan dans le Pays de Léon forment une traînée discontinue parallèle à la direction tectonique majeure de cette région; ils sont probablement du même âge que les filons stannifères du Sud de la Bretagne, quoique leur paragenèse et leurs conditions de gisements soient différentes.

La minéralisation stanno-wolframifère de Montbelleux est en relation avec de petites coupoles post-tectoniques; de même, le granite post-tectonique de Flamanville est accompagné de tactites à scheelite et molybdénite.

L'évolution pneumatolytique *in situ* de certains granites a provoqué la formation de gisements de béryl disséminé dans la roche elle-même (Pays de Léon). Enfin une évolution hydrothermale de quelques granites a produit localement des gisements de kaolin (Ploëmeur) ([2]).

5. De vastes zones de schistes cristallins de Bretagne méridionale, métamorphisés lors du cycle cadomien, ont subi des phénomènes de rétromorphose lors du cycle hercynien ([3]). Ces phénomènes se traduisent en particulier par l'exsudation du fer et du titane des biotites; ils sont à l'origine de nombreux indices de rutile et d'ilménite localisés préférentiellement dans les quartz d'exsudation.

6. Des minéralisations hydrothermales diverses sont en liaison avec des accidents transversaux d'âge plus tardif.

Certaines de ces minéralisations paraissent encore liées génétiquement aux granites (gisements d'uranium); dans le cas d'une association plomb-uranium dans un même filon (gisement de Questiave dans le Morbihan), la venue du plomb suit celle de l'uranium : la galène, en effet, cimente la pechblende bréchique.

Mais d'autres minéralisations sont le plus souvent indépendantes des massifs de granite et en relation avec des zones structurales particulières ([4]) (cas général des gisements de plomb-zinc). Trois épisodes successifs de fracturation peuvent être reconnus à Pontpéan : faille occupée par un filon de dolérite vraisemblablement permien; puis réouverture de la faille accompagnée par la mise en place de galène et de blende; enfin rejeu de la faille au Tertiaire, sans venue minéralisée ([5]).

L'existence de gisements de galène dans le Secondaire du Détroit du Poitou montre que de telles minéralisations peuvent être relativement récentes. Elles peuvent également appartenir à des venues successives. Éventuellement des remises en mouvement ont pu se produire.

7. Après la phase sudète des plissements hercyniens, plusieurs petits dépôts de houille se sont formés dans les lacs stéphaniens avant l'achèvement des mouvements directionnels.

L'altération due au climat tropical tertiaire a provoqué la formation de gisements d'argile et de fer d'origine latéritique.

Les terrains meubles produits par l'altération continentale ont été entraînés dans les vallées ou sur les rivages lors de la solifluction quater-

naire. Leur lessivage a permis la formation de placers fluviatiles (gisement stannifère de Saint-Renan) ou marins.

Ainsi les principaux types de minéralisation du Massif armoricain s'ordonnent-ils harmonieusement dans le temps selon l'évolution géologique du pays, depuis la première phase géosynclinale jusqu'au stade de la pénéplaine quaternaire.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) L. Chauris et B. Paré, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 7, 1957, p. 597-610.

(2) J. Nicolas, *Contribution à l'étude géologique et minéralogique de quelques kaolins bretons*, Paris, 1957 (Publ. *Soc. fr. Céramique*).

(3) J. Cogné, *Schistes cristallins et granites en Bretagne méridionale : le domaine de l'anticlinal de Cornouaille*, 1960 (*Mém. expl. Carte géol. dét. France*).

(4) Ce point sera développé prochainement.

(5) L. de Launay, *Gîtes minéraux et métallifères*, Paris, III, 1913, p. 67-68.

*(Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris.)*

TECTONIQUE. — *Observations sur la tectonique des micaschistes de l'anticlinal de la Bosse, près Échassières (Allier).* Note (*) de M. **Jacques Grolier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans l'anticlinal de la Bosse, les micaschistes affleurent sur une superficie d'environ 57 km², autour du granite d'Échassières qui les recoupe. Ils constituent l'assise inférieure de la série cristallophyllienne (inverse) de la vallée de la Sioule décrite par J. Richard (1).

Antérieurement, L. de Launay et G. Garde avaient déjà noté dans cette région la disposition anticlinale de la schistosité cristallophyllienne des micaschistes et des gneiss qui les entourent. Les valeurs qu'ils attribuaient à la direction de l'axe du pli étaient les suivantes : approximativement N 65° E pour de Launay (2), N 60° E s'infléchissant vers l'Est à N 75° E selon G. Garde (3), dont la carte est confirmée sur ce point par les travaux de J. Richard.

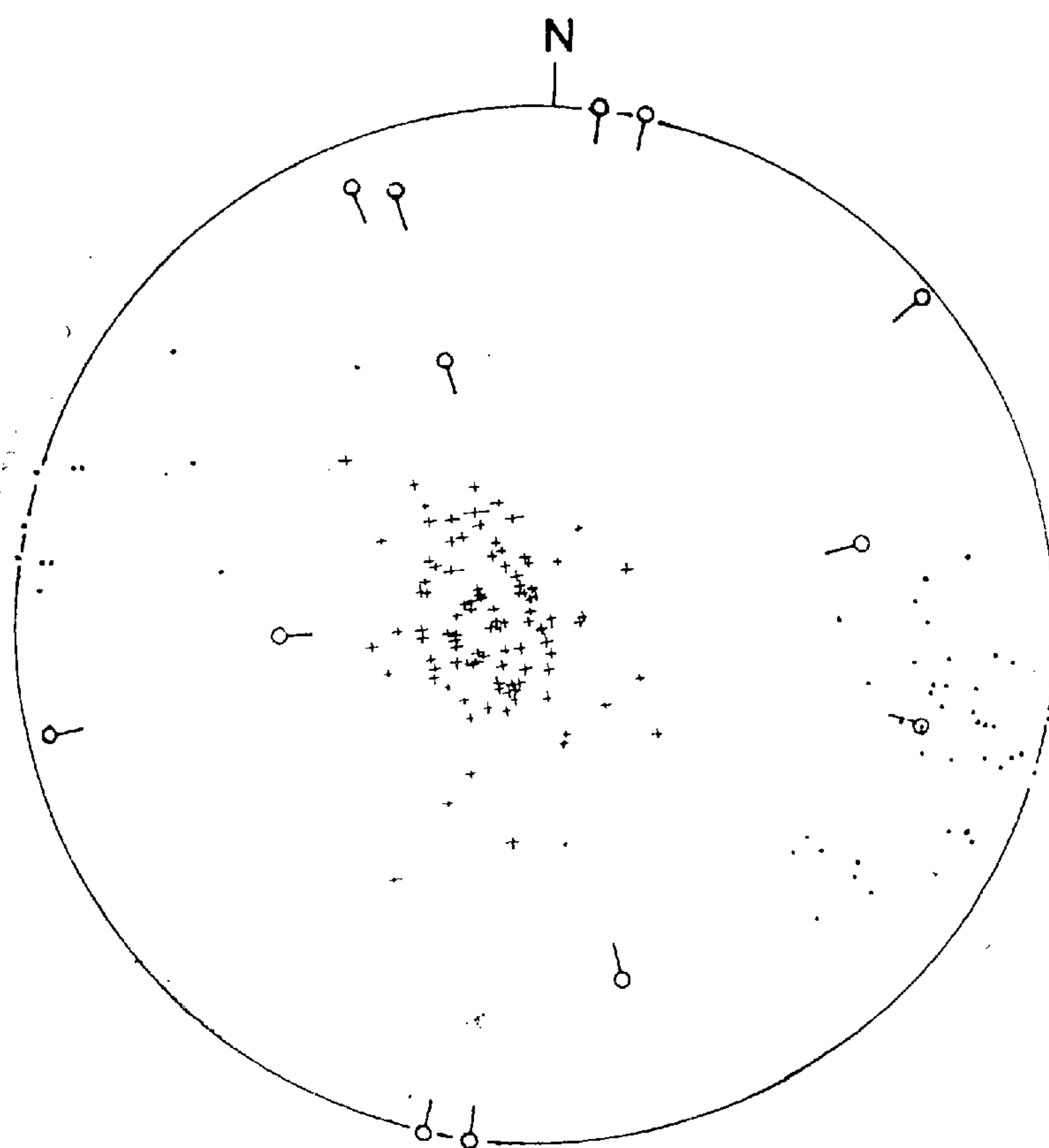
Cependant, à la suite d'un relevé systématique des pendages et des linéations, je suis parvenu à un résultat notablement différent : *le plissement principal est orienté, non pas Nord-Est-Sud-Ouest, mais Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est.* Je n'envisagerai ici la question que pour la région des micaschistes qui se trouve justement située à la charnière du pli.

Dans la région située au Nord-Est, au Nord et à l'Ouest du granite d'Échassières les pendages sont inclinés vers le Nord-Ouest. Au Sud-Ouest les directions sont méridiennes et les schistosités inclinent vers l'Ouest. Celles-ci prennent au Sud et au Sud-Est du granite un pendage incliné vers le Sud-Ouest. Enfin toute la région orientale montre des directions variables avec des pendages généralement faibles. L'ensemble présente ainsi, en dépit de quelques irrégularités locales, l'allure d'une terminaison périclinale relativement simple.

Le diagramme ci-joint (*fig.* 1) est une projection stéréographique des linéations, des axes de microplis et des pôles des plans de schistosité. Si le pli était parfaitement cylindrique les pôles de schistosité de ce diagramme se répartiraient évidemment sur un grand cercle. Or la figure montre au contraire un nuage près du centre du diagramme. Il faut donc admettre que la forme du pli diffère sensiblement d'une surface cylindrique. En effet, l'étude par stéréogrammes élémentaires montre que, à ne considérer que les flancs nord et sud de l'anticlinal, la direction axiale est de l'ordre de N 110° E et le plongement axial de 10° vers l'Ouest. Mais dans l'extrémité occidentale du pli, immédiatement à l'Ouest du granite, les pendages sont toujours supérieurs à 18-20°, ce qui montre qu'il y a là une inflexion axiale.

Deux hypothèses sont concevables, comme toujours en tel cas, pour expliquer cette inflexion : soit que celle-ci annonce le relais de l'anti-

clinal de la Bosse par un autre anticlinal d'axe parallèle, mais de plongement contraire, soit qu'il s'agisse d'un ennoyage axial dû à la superposition d'un plissement hétéroaxe. Aucune des observations que nous avons pu faire dans la région n'autorise à prendre en considération la première hypothèse, alors qu'au contraire l'examen des microplis de l'ordre du centimètre et du décimètre confirmerait plutôt la seconde. Ceux-ci présentent bien en effet deux directions, comme l'indique le stéréogramme, les unes voisines de la direction axiale générale, les autres subméridiennes.




Projection stéréographique (hémisphère supérieur) des éléments tectoniques :
● linéations;
○– axe de micropli;
+ pôle de plan de schistosité.

ridiennes. L'hypothèse de la superposition de plissements est confirmée d'autre part par l'observation des gneiss, à l'Ouest de la région considérée : là les directions axiales subméridiennes deviennent beaucoup plus fréquentes, en particulier à proximité du Sillon Houiller.

Les linéations, elles, correspondent pour la plupart à des structures de l'ordre du millimètre qui donnent aux micaschistes leur aspect gaufré. Les axes de ces fines ondulations de la schistosité sont remarquablement groupés sur le stéréogramme : à 90° environ des pôles de schistosité. Ceci

prouve, dans le cas présent, l'homoaxie entre ce type de linéation et la tectonique régionale.

On peut enfin envisager les éléments linéaires de la microtectonique (linéations, microplis centi- et décimétriques), non plus du point de vue de leur orientation, mais relativement à leur fréquence. Ainsi, alors que j'ai étudié plus d'une centaine d'affleurements ou groupes d'affleurements se prêtant à des mesures (soit une densité de l'ordre de 1,8 par/km², la répartition étant à peu près uniforme), le nombre des points où des linéations étaient observables a été de 50 et seulement de 10 dans le cas des microplis. Cette inégale répartition statistique apparaît comme une caractéristique microtectonique des micaschistes de cette région.

*En résumé*, le style tectonique des micaschistes de l'anticlinal de la Bosse est marqué : d'une part, par la superposition d'un plissement Ouest-Nord-Ouest - Est-Sud-Est très apparent et d'un plissement subméridien plus discret dans ses manifestations, d'autre part, par la rareté des microplis centi- et décimétriques et par l'abondance des linéations.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) J. Richard, *Rev. des Sc. Nat. d'Auvergne*, IV, fasc. 1, 1938.

(2) L. de Launay, *Carte géologique détaillée de la France au 1/80 000e*, feuille de Gannat, 1re éd., 1894.

(3) G. Garde, *Ibid.*, 2e éd., 1934.

GÉOMORPHOLOGIE. — *Observations de formes mineures de plages au Sud de l'île d'Oléron, près du pertuis de Maumusson.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Michel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. Emplacement. — Ces observations ont été faites le 18 juillet et le 9 décembre 1961, en période de grandes marées. Il s'agit de cavités dissymétriques, visibles à marée basse, disposées suivant un certain ordre et situées à deux niveaux de la plage qui borde le pertuis de Maumusson au Nord-Est, Nord, Nord-Ouest (*fig.* 1). Ces cavités se trouvent sur des replats ou encore dans des dépressions peu profondes (bâches), à une certaine distance des talus à pente raide (10 %) qui accidentent le profil de l'estran. Les talus ne présentent pas de cavités et sont au contraire lisses, le sable étant tassé par le déferlement des vagues. En longeant le pertuis de la flèche sableuse (A) vers le large, j'ai rencontré sept groupes de cavités : trois de ces groupes comprenant surtout de petites cavités (dimension maximale : 0,70 m), sont situés en haut de l'estran, à une distance d'une trentaine de mètres du niveau atteint par les plus hautes marées; les quatre autres, formés de grandes cavités (dimension maximale : 2 m), sont séparés des précédents par une dénivellation égale à 1,60 m, ils s'étendent jusqu'à 300 m du rivage et ne sont visibles que lors des marées les plus basses.

L'examen de plusieurs séries de photographies aériennes montre que de telles cavités existent, non seulement au Sud de l'île d'Oléron, mais aussi près de la Pointe Espagnole, de l'autre côté du pertuis.

2. Description des cavités. — Leur forme est différente selon le niveau auquel elles appartiennent.

*a. Cavités du niveau supérieur.* — Elles sont très dissymétriques, leur contour rappelle celui des coquilles d'Inocérames, on peut distinguer un apex suivi d'une partie plus élargie. Le grand axe est perpendiculaire à la direction du rivage (ceci étant un caractère remarquable, commun à toutes les cavités); l'un des rebords est en pente raide (27 %), l'autre est en pente douce. L'ombilic a une situation excentrique, entre l'ombilic et le rebord de la cavité existe un système de ripplemarks de longueur d'onde variable et en forme de gradins, le dessin de ces ripple-marks reproduisant le contour de la cuvette.

*b. Cavités du niveau inférieur* (*fig.* 2). — Elles ont des formes plus régulières et dans l'ensemble assez voisines d'une demi-ellipse allongée; leur grand axe est toujours perpendiculaire au rivage. Les dimensions moyennes sont les suivantes : grand axe, 1,30 m; petit axe, 1,10 m; profondeur, 0,40 m.

Le rebord du demi-périmètre est en pente raide (34 %); la pente diminue progressivement et latéralement pour rejoindre l'autre bord qui est en pente douce et disposé sensiblement suivant le grand axe de l'ellipse.

Il existe des formes intermédiaires résultant souvent d'altérations postérieures qui se sont produites lors de l'écoulement de l'eau de cavité en cavité, suivant la pente de l'estran; certaines sont comblées, d'autres

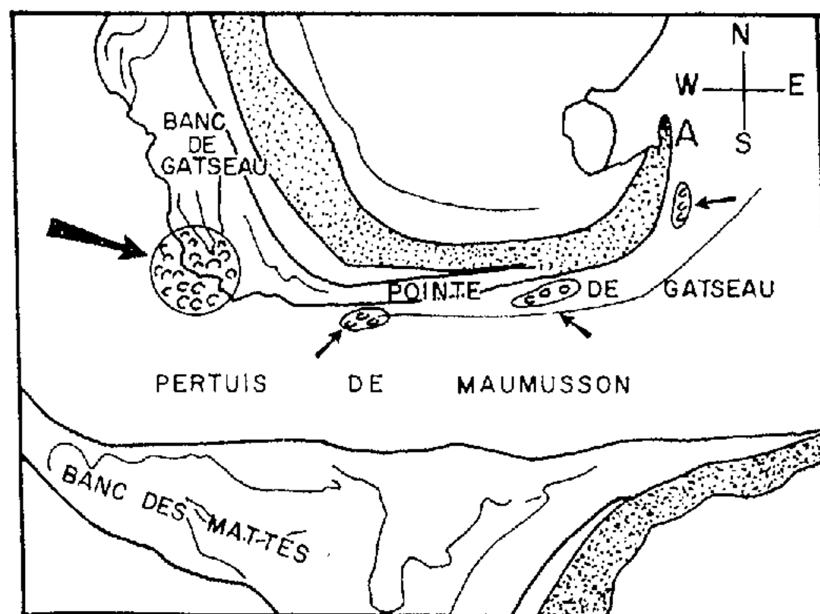



Fig. 1. — Emplacement des cavités.

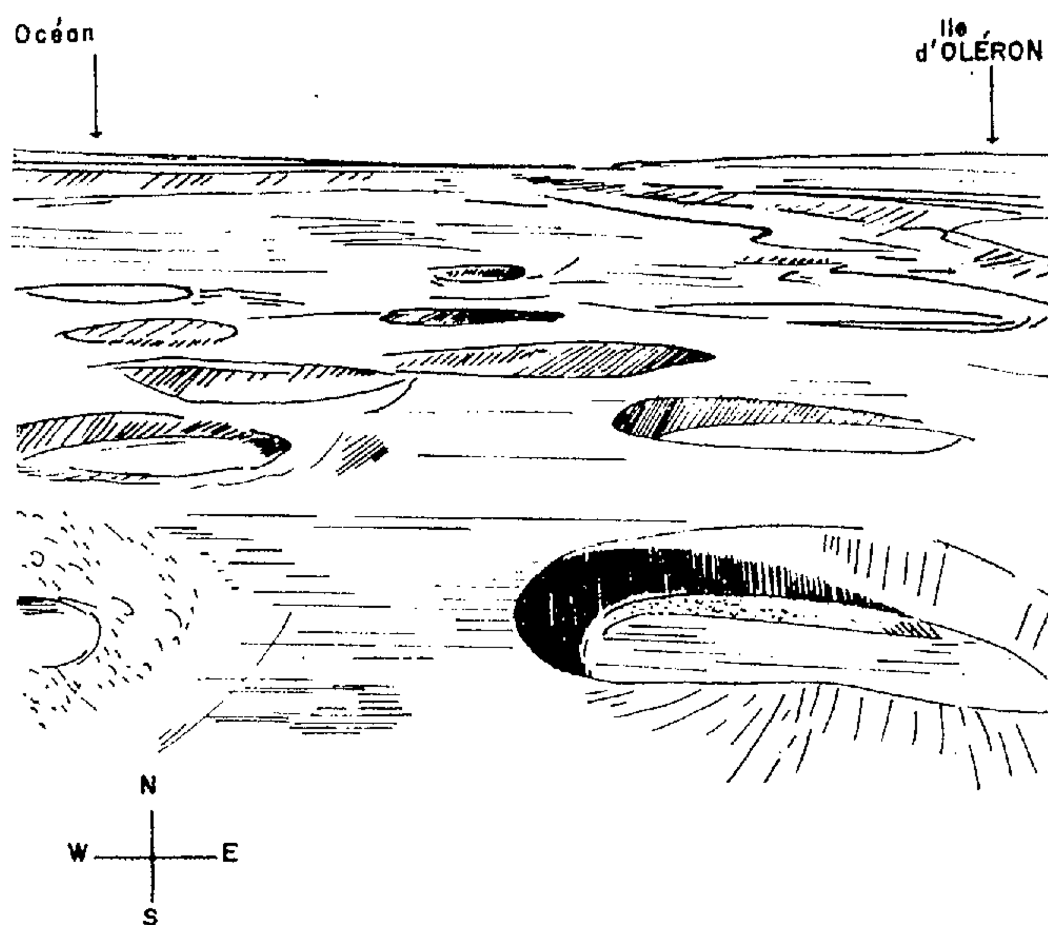



Fig. 2. — Groupe de grandes cavités du niveau inférieur.

érodées, si bien qu'il se forme des chenaux résultant de l'anastomose de ces cavités, chenaux que M[lle] Ruth Fridman (1) a observés près de la Pointe Espagnole.

3. Nombre et espacement. — Dans un rectangle de 150 m, j'ai compté 80 cavités et le nombre total est proche de 2 000. Plus les cavités sont grandes, plus elles sont espacées. Les grandes cavités sont alignées suivant leur axe principal en rangées transversales comprenant 7 à 8 uni-

tés; on peut déceler aussi une autre direction d'alignement oblique ou perpendiculaire (suivant les cas) par rapport à la précédente; si l'on suit cette deuxième direction en partant d'un creux, on traverse deux rangées (parfois une) avant de retomber dans un creux. La disposition d'ensemble est quinconciale.

4. Interprétation. — M. le Professeur Rivière à qui j'avais soumis les premières photographies m'avait suggéré que ces aspects devaient provenir de houles stationnaires plus ou moins pyramidales dues à l'interférence entre houle directe et houle réfléchie. Je me suis efforcé de vérifier cette hypothèse. J'ai vu, en effet, sur les photographies aériennes un réseau losangique à cet endroit, j'ai pu l'observer aussi directement. Ce réseau est dû à l'interférence de la houle incidente et de la houle réfléchie par les talus sableux comme par des digues obliques. Aux points où la houle incidente est en phase avec la houle réfléchie oblique, il y a augmentation de l'amplitude et établissement d'ondes stationnaires; à ces nœuds de vibration, il y a mise en suspension du sable qui est entraîné par le courant, d'où formation de cavités.

Il s'agit donc d'un phénomène peu connu de morphologie littorale dû à l'action d'ondes stationnaires.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) Ruth Fridman, *Bull. Soc. géol. France*, 6e série, 3, 1953.

(*Laboratoire de Géologie, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Mesures de résistivités électriques sur une coupe stratigraphique de gisement préhistorique.* Note (*) de M. **Albert Hesse**, présentée par M. Jean Coulomb.

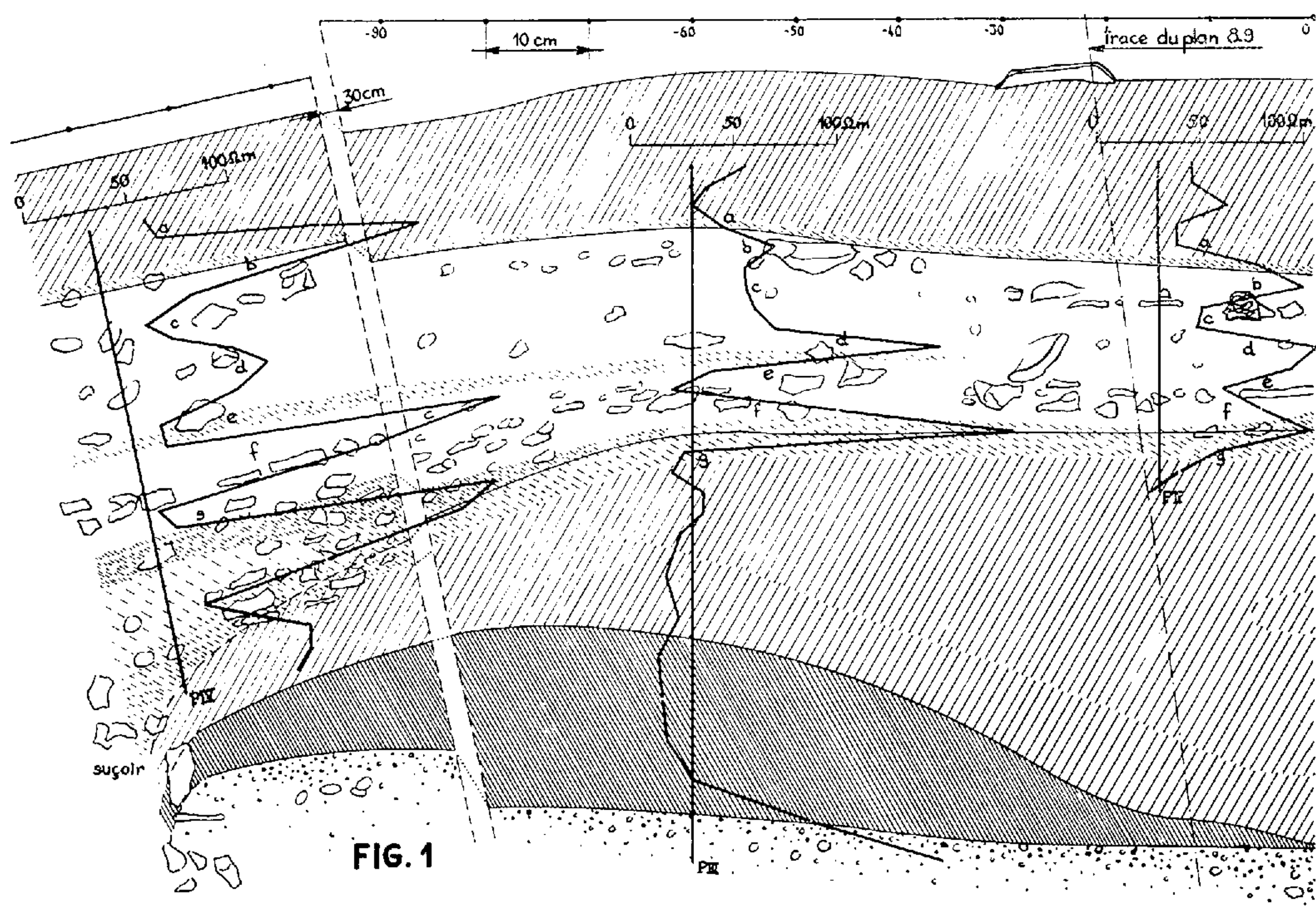
Au cours de la campagne d'été de 1961 du Centre de Recherches préhistoriques du Musée de l'Homme, à Arcy-sur-Cure (Yonne), j'ai effectué une série de mesures de résistivités apparentes, s'apparentant au carottage électrique, sur une coupe témoin de la grotte de l'Hyène ([1]). L'appareillage, très léger, comporte essentiellement : une pile d'une dizaine de volts, un ampèremètre, et un potentiomètre Cagniard. Le dispositif est de dimensions réduites, les électrodes n'étant que de petites aiguilles d'acier de 3 à 4 mm de diamètre qui ne détériorent pas la coupe.

Les profils P I, P I′, P I″, d'essai préliminaire, traduisent en résistivités la stratigraphie générale, sur une ligne approximativement verticale : faibles valeurs régulières pour les argiles homogènes; sommets et minimums régulièrement alternés caractérisant les niveaux d'habitat moustérien; enfin une phase très irrégulière de valeurs fortes, pour les sables de granulométrie hétérogène (*fig.* 2).

1. *Profil* P I. — Dispositif Wenner de longueur totale 12 cm à déplacement longitudinal. Deux sommets sont nettement individualisés (*b* et *f*), entre trois minimums (*a*, *c* et *g*) qui, au sommet et à la base de l'habitat, correspondent à des couches riches en matières organiques. L'argile brune compacte et l'argile grise sont marquées par une chute de 5 à 10 Ωm, par rapport au reste de l'argile.

2. *Profil* P I′. — Dispositif Wenner de longueur totale 12 cm à déplacement transversal. On trouve les mêmes nuances, avec des passages plus nets entre les couches épaisses, mais avec, pour les couches fines, des amplitudes atténuées par le dispositif qui peut ne révéler que partiellement une couche d'épaisseur inférieure au pas de déplacement (ici 2 cm).

3. *Profil* P I″. — Résistivités obtenues à partir des différences de potentiel entre un point M mobile sur la droite joignant les électrodes fixes AB d'envoi de courant et un point N à grande distance. On trouve sur ce profil les mêmes variations que sur les précédents : il est particulièrement remarquable de constater l'existence sur P I, P I′, P I″, des deux sommets des couches moustériennes : ils ne peuvent être dus à la polarisation des électrodes, puisque cet accident n'affecterait pas P I″, non plus qu'à un « à-coup de prise », qui n'apparaîtrait que sur P I; de plus la profondeur d'investigation de P I″ suggère que la structure mise en évidence a une certaine extension en arrière de la coupe.




Les profils P II, P III, P IV (*fig.* 1), effectués avec le même dispositif que P I, prouvent en effet qu'il ne s'agit pas d'un accident local. P III donne, comme P I, la stratigraphie générale (argile, habitat, argile, sables). Dans les niveaux d'habitat, des corrélations plus précises encore peuvent s'établir : correspondant aux minimums de résistivité, on constate l'existence de couches fines d'argile, dont la forte teneur en matières organiques les fait apparaître bleutées à la lumière de Wood; entre celles-ci, les niveaux d'habitat humain se manifestent par des sommets de résistivité analogues à ceux de P I, et dus à la présence de matériaux compacts (os, galets, plaquettes calcaires, qui, dispersés dans la couche ne sont pas assez voisins pour faire lire un niveau parfaitement net sur la coupe). En excluant les deux sommets inférieurs de P IV, peu sûrs à cause de la proximité du suçoir qui augmente notablement la proportion des vides, on peut établir le découpage suivant : un niveau supérieur correspondant aux sommets notés (*b*), sous une couche bleutée; une couche inférieure (*f*) au-dessus d'une couche bleue épaisse; entre elles, un troisième niveau (*d*) visible sur P II, P III, P IV, inséré entre deux feuillets argileux dont un seul apparaît bleuté sous P III, P IV, en (*e*); sa présence est décelée, très atténuée par le profil P II encore; il faut reconnaître la présence du second feuillet sur les quatre profils en (*c*).

L'intérêt de ce résultat est dans le fait que les niveaux de l'habitat moustérien sont parfois de lecture difficile en coupe. On peut identifier ici les sommets (*b*) et (*f*) aux niveaux 17 et 20 dont l'extension est totale

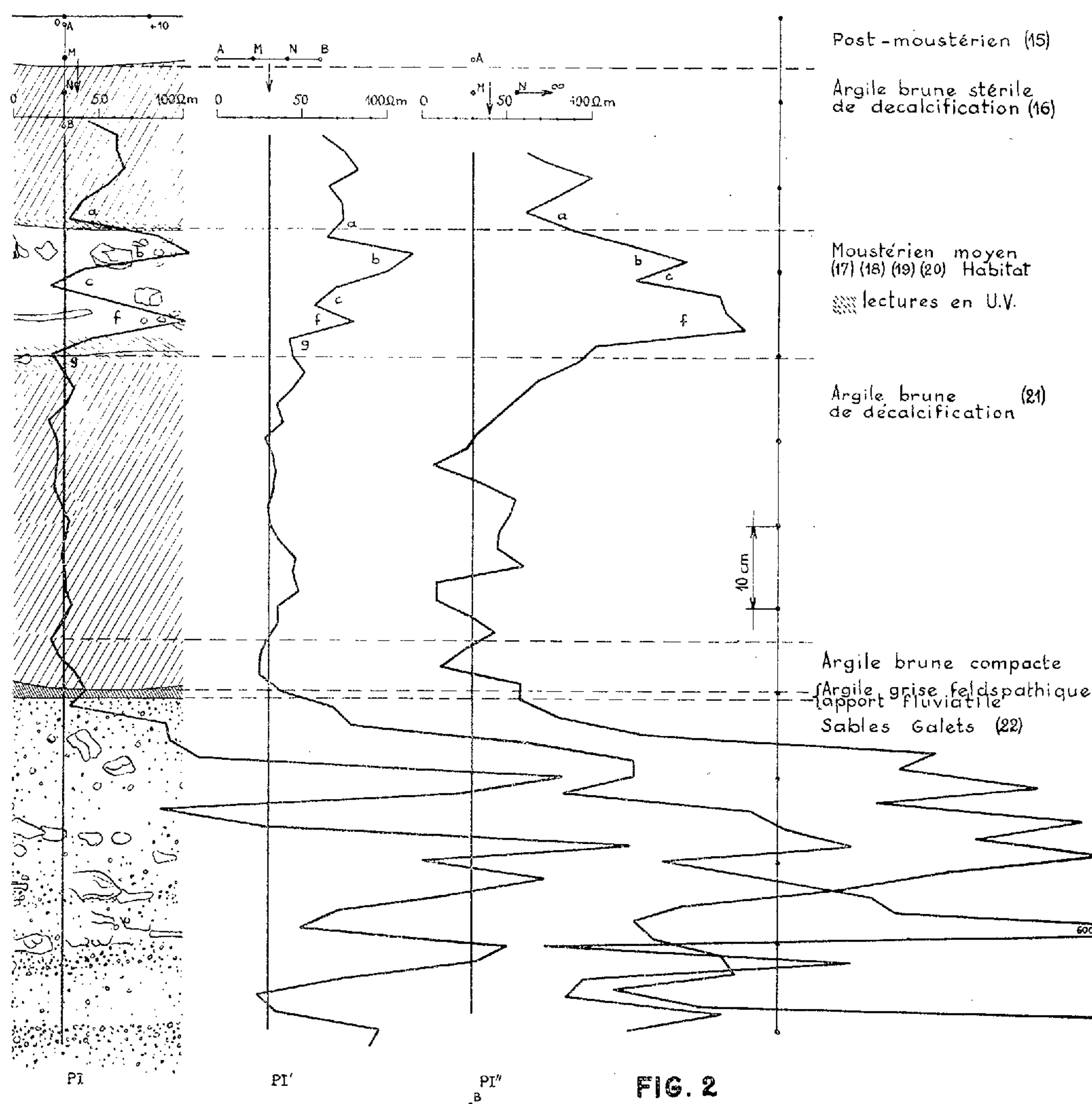



FIG. 2

dans la grotte. Les niveaux 18 et 19, très minces et souvent inséparables, sont probablement confondus dans les sommets (*d*).

Ce procédé de lecture de couches peut donc être un auxiliaire de la fouille. Des techniques de carottage électrique pourraient servir à la prospection des sites préhistoriques.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(¹) A. Leroi-Gourhan, *Gallia*, VII, 2, 1949 et *Annales de Paléontologie*, 44, 1958, p. 87 à 91.

(*Centre d'Études Géophysiques, Garchy, Nièvre.*)

AÉRONOMIE. — *Action de l'ozone sur la lumière diffusée par des traînées artificielles de particules solides créées dans la haute atmosphère.* Note (*) de Mlle **Yolande Boublil**, MM. **Jacques-Émile Blamont** et **Michel Herse**, présentée par M. André Danjon.

Le 10 juin 1961 une fusée *Véronique* lancée d'Hammaguir (Algérie) à 19 h 52 m T. U. pour un angle de dépression solaire $\theta = 9^0$ nous a permis de faire exploser deux charges d'exogène-tollite, de chacune 32 kg, l'une à 110 km d'altitude, l'autre à 91 km. Les deux explosions ont créé des nuages visibles. Cette Note décrira un effet observé sur la lumière émise par le nuage de basse altitude dont nous avons mesuré la polarisation et le spectre.

Mesures. — *a. Polarimétrie.* — Le nuage est photographié avec une caméra OMERA munie d'un écran Wratten 26 (distance focale, $f = 20$ cm; rapport d'ouverture, $f/2$) au foyer de laquelle est placée une grille de lames demi-onde ([1]). Les mesures sont donc effectuées sur une lumière de longueur d'onde comprise entre 6 000 et 8 000 Å. Le taux de polarisation décroît en fonction du temps. Soit $t_0$ l'instant de l'explosion; $t_0 = 19$ h 55 mn 23 s. Le taux varie de 35 % pour $t = t_0 + 1$ mn, à 20 % pour $t = t_0 + 3$ mn.

*b. Spectrographie.* — Cinq spectres corrects de la lumière du nuage ont été obtenus avec des temps de pose de 50 s chacun au moyen d'un spectrographe Cojan $f/0{,}7$, de dispersion pour la raie D du sodium 500 Å/mm, et de plaques Kodak 103 *a*F. Ces spectres sont étalonnés en longueur d'onde avec les raies de l'argon et en réponse photométrique au moyen d'un coin exponentiel Barbier-Soleillet ([2]) à cinq longueurs d'onde.

Des spectres du ciel crépusculaire, dans la même direction, ont été obtenus avec les mêmes temps de pose aux mêmes heures les jours suivants. En fait, rien n'apparaît alors sur les plaques, ce qui montre que les spectres obtenus lors du tir correspondent uniquement à la lumière du nuage artificiel.

Les spectres du nuage ressemblent à des spectres du ciel crépusculaire, obtenus avec des poses quatre fois plus grandes pour une dépression solaire 7°30′.

Conclusion. — Ces deux séries de mesures montrent que la lumière du nuage est due à la diffusion de la lumière solaire par les particules solides provenant de l'explosion de la fusée. Elle devrait donc avoir un spectre identique à celui de la lumière solaire. Mais comme la lumière solaire avant d'atteindre le nuage a traversé l'atmosphère sur une largeur de près de 2 000 km, son spectre doit présenter les bandes de Chappuis dues à l'absorption par l'ozone. Nous avons mis en évidence ces bandes en comparant le spectre du nuage à celui de l'ozone (*fig.* 1). Le nuage se

comporte comme un objet lointain hors de l'atmosphère, qui permet de déterminer la répartition d'ozone en fonction de l'altitude, tel la Lune (3) ou le satellite *Echo* (4).

Pour mesurer l'épaisseur d'ozone nous avons obtenu un spectre de référence du Soleil en visant celui-ci à midi avec le même appareil. L'épaisseur d'atmosphère traversée est alors négligeable par rapport à la précédente. La comparaison des deux spectres permet de calculer la densité

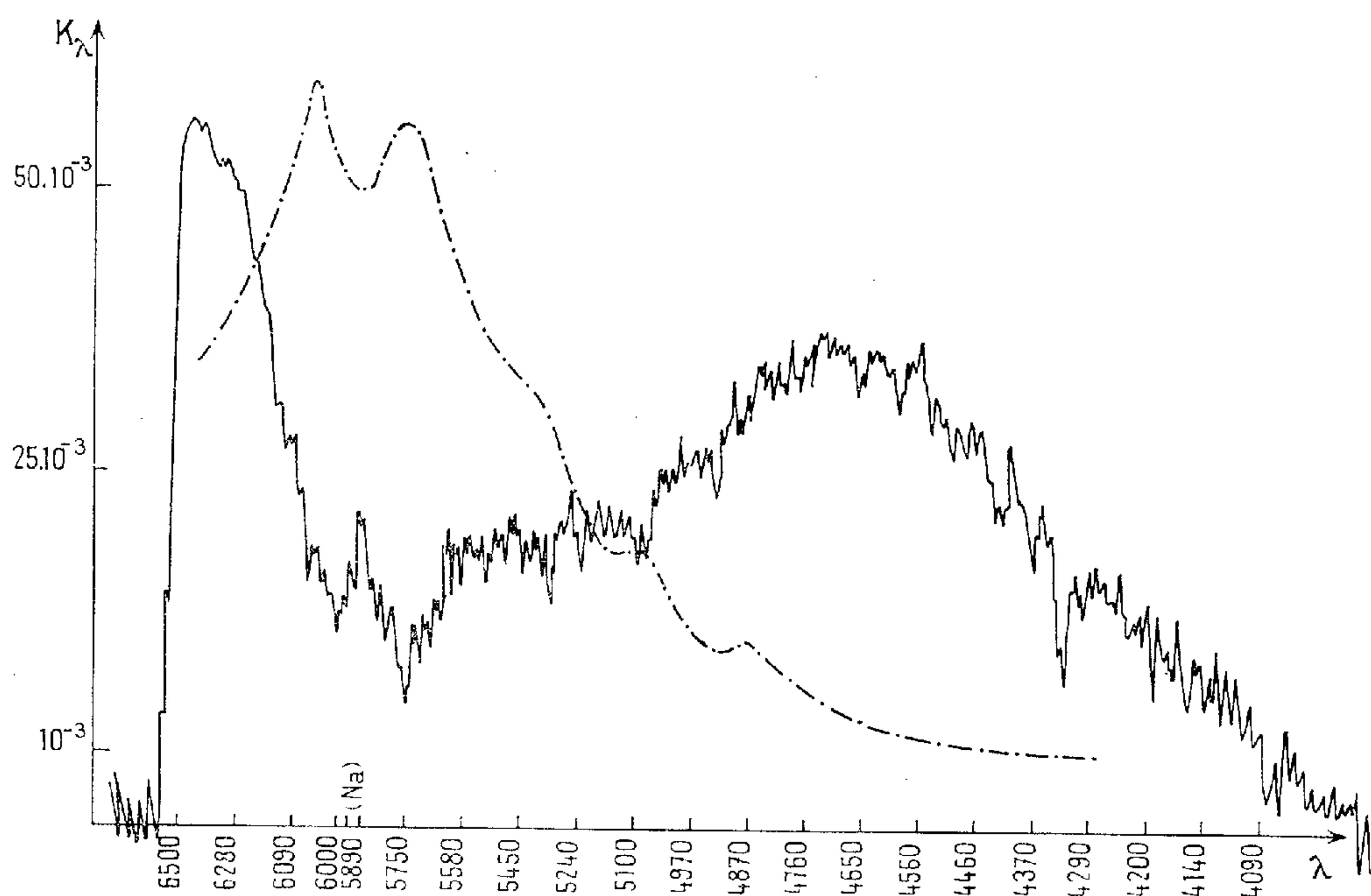



Fig. 1. — Comparaison du spectre du nuage et du spectre d'absorption de l'ozone.
En traits pleins : microphotogramme d'un spectre du nuage (pose : 50 s).
En pointillé : coefficient d'absorption de l'ozone d'après Vigroux.

optique, donc l'épaisseur réduite d'ozone grâce aux coefficients de Vigroux (5). Le tableau I représente le résultat de ces calculs pour chacun des cinq spectres obtenus. Les épaisseurs optiques d'ozone sont bien comparables à celles déduites d'autres méthodes.

TABLEAU I.

| Angle de dépression solaire. | Hauteur minimale des rayons lumineux (km). | Épaisseur d'ozone déduite des calculs (cm). |
|---|---|---|
| 9°30 | 7 | 6,85 |
| 9°45 | 2 | 7,2 |
| 9°55 | 0 | 7 |
| 10°15 | 0 | 7,5 |
| 11° | 0 | 8 |

Des photographies en couleur du phénomène montrent effectivement des couleurs identiques à celles de « l'ombre de la Terre », variables avec l'altitude du nuage éclairé. Une traînée de poussière produite par fusée devrait permettre de déterminer la concentration intégrée de l'ozone pour différentes valeurs du paramètre d'impact, ce qui serait très intéressant au-dessus de 50 km.

(*) Séance du 8 janvier 1961.

(1) R. MICHARD et al., *Ann. Astrophys.*, 17, 1954, p. 320; A. DOLLFUSS, *Thèse*, Paris, 1955.

(2) D. BARBIER, *Ann. Astrophys.*, 10, 1947, p. 47 et 141.

(3) D. CHALONGE, *Contrib. I.A.P.*, série A, n° 21; E. VIGROUX, *Ann. Astrophys.*, 17, 1954, p. 399; H. K. PAETZOLD, *Die Sterne*, 30, 1954, p. 13.

(4) S. V. VENKATESWAREN, J. G. MOORE et A. J. KRUEGER, *J. Geophys. Research*, 66, 1961, n° 6.

(5) E. VIGROUX, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 709.

*(Laboratoire d'Aéronomie du C.N.R.S., Observatoire de Meudon.)*

IONOSPHÈRE. — *L'éclipse du 15 février 1961 et le comportement de l'ionosphère au-dessus de Garchy (Nièvre).* Note (*) de M. **André Haubert**, présentée par M. Jean Coulomb.

On présente ici les résultats d'un calcul de la variation de la densité électronique à différentes altitudes sous l'effet d'une éclipse de Soleil matinale.

Les données astronomiques de l'éclipse de Soleil du 15 février 1961 ont été les suivantes (chiffres aimablement communiqués par le Bureau des Longitudes) :

| | Altitude | | | |
|---|---|---|---|---|
| | au sol. | 100 km. | 200 km. | 300 km. |
| Commencement de l'éclipse... | Avant le lever solaire | 6 h 34,4 | 6 h 33,7 | 6 h 32,9 |
| Maximum.................. | 7 h 37,0 | 7 h 36,2 | 7 h 35,4 | 7 h 34,5 |
| Fin de l'éclipse............. | 8 h 44,2 | 8 h 43,5 | 8 h 42,7 | 8 h 41,8 |
| Grandeur maximale......... | 0,977 | 0,951 | 0,925 | 0,898 |

(Temps des éphémérides, retrancher 30 s pour avoir le temps universel.)

Le fait que l'éclipse ait eu lieu au lever du Soleil a produit sur l'ionosphère un effet fort complexe dont l'analyse est à la fois difficile et intéressante.

A la station Pierre Lejay du Centre d'Études géophysiques de Garchy (Nièvre), on a effectué, à cette occasion, des sondages tous les quarts d'heure pendant les dix jours qui ont encadré l'éclipse et toutes les 5 mn pendant l'éclipse. Des ionogrammes enregistrés, il a été extrait, par la méthode des dix points (1), (2), (3), des courbes de la variation de la densité électronique à des altitudes allant de 120 à 300 km, et espacées de 20 en 20 km (*fig.* 1).

La courbe limite supérieure en trait plein représente la variation de la densité maximale, $N_{max}$, le jour de l'éclipse et la courbe en trait interrompu représente la variation des valeurs médianes de $F_{max}$ obtenues d'après les mesures des dix jours de contrôle.

*Effet de lever solaire.* On peut observer qu'à 260 km la densité électronique qui était à la fin de la nuit de $7.10^{10}$ électrons/m$^3$, a commencé à croître lentement à partir de 06 h 15. A 240 km, cette densité qui était avant le lever solaire, de l'ordre de $5.10^{10}$, s'est mise à décroître à 06 h 10 avant de croître brusquement à 06 h 30. A 220 km et au-dessous, où la densité d'ionisation était restée, à la fin de la nuit, inférieure à la limite du sondeur ($1,8.10^{10}$), l'accroissement de l'ionisation a été très rapide à partir de 06 h 40.

*Effet d'éclipse.* — A 240 km et au-dessus, l'éclipse n'a fait que ralentir l'accroissement normal de l'ionisation. En effet, si la courbe de $N_{max}$ du 15 février reste inférieure à celle des médianes de contrôle entre 06 h 30 et 09 h 00, elle ne décroît à aucun moment. Au contraire, à 220 km et

au-dessous, la densité d'ionisation accuse une nette diminution qui, en valeur relative, apparaît comme maximum vers 180-200 km.

A 160 km, la diminution relative paraît plus faible, sans doute parce que le lever du Soleil y étant plus tardif, la densité d'ionisation n'a pas eu le temps d'atteindre avant l'éclipse des valeurs importantes.

A 140 km, le lever du Soleil s'est juste fait sentir une dizaine de minutes avant l'effet d'éclipse, et à 120 km où l'ionisation n'a pu dépasser, avant le lever du Soleil, le niveau correspondant à la limite inférieure du sondeur ($1,8.10^{10}$ électrons/$m^3$), les choses se sont passées comme si ce lever avait été reporté à 07 h 55.

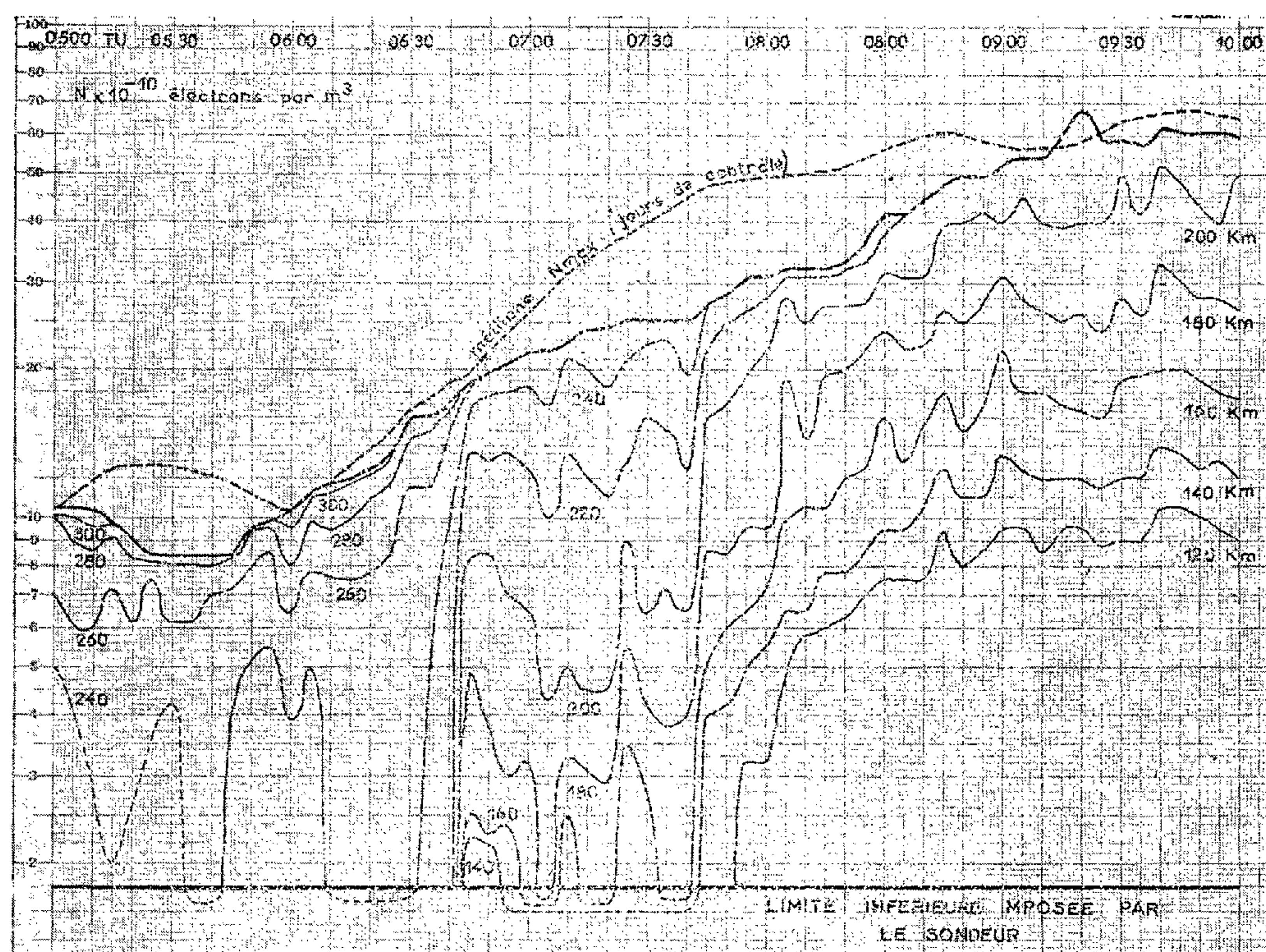



Fig. 1. — Variation de la densité d'ionisation le 15 février 1961 de 05 h à 10 h en fonction de l'altitude.

On remarquera l'accroissement très rapide de l'ionisation entre 07 h 40 et 07 h 45 dû à l'effet conjugué de l'élévation de la hauteur zénithale et à la réduction de la surface occultée après le passage au maximum. Cet accroissement est surtout marqué entre 140 et 240 km.

Nous avons aussi tracé la courbe de la variation de la hauteur du maximum d'ionisation. Cette hauteur décroît lentement dans l'ensemble, de 300 km à 05 h 00 à 220 km à 09 h 00. Elle n'accuse qu'une faible remontée (de 260 à 280 km) au moment de l'éclipse.

En outre, la demi-épaisseur de la couche (paramètre de l'approximation parabolique) qui passe progressivement de 80 km avant 06 h 30 à 40 km

vers 10 h 00, a néanmoins manifesté de fortes oscillations au cours de l'éclipse (minimum : 50 km; maximum : 130 km).

*Conclusion.* — L'altitude du maximum de sensibilité des gaz de l'ionosphère au rayonnement ionisant, c'est-à-dire du maximum de production des électrons, se situerait donc vers 200 km, alors que l'altitude du maximum de densité électronique se trouve 50 km plus haut environ.

Si le phénomène de photoionisation par l'ultraviolet solaire était le seul processus en cause dans la région F de l'ionosphère, on pourrait dire que celle-ci se comporte comme une cathode photoélectrique située à 200 km d'altitude et surmontée d'une charge d'espace.

Les sondages ont été effectués par M. G. Doyen; M. F. Laloe et M^lle O. Martelly ont participé au dépouillement des ionogrammes et aux calculs des hauteurs vraies.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) J. Doublet, *Note préliminaire du L. N. R.*, n° 149, 1951.

(2) J. H. Kelso, *J. Geoph. Res.*, 57, 1952, p. 357.

(3) E. R. Schmerling, *J. At. and Terr. Phys.*, 12, 1958, p. 8.

(*Centre d'Études Géophysiques, Garchy, Nièvre.*)

IONOSPHÈRE. — *La déclinaison magnétique influence le comportement de la couche* $F_2$. Note (*) de M. **Rudolf Eyfrig**, transmise par M. Jean Coulomb.

En dehors de l'effet bien connu de l'inclinaison il existe encore une influence nette de la déclinaison magnétique, expliquant les anomalies qui ont été trouvées en étudiant les variations diurnes de l'ionisation dans la couche $F_2$. Notre hypothèse explique en particulier l'effet dit « continental ».

Les variations d'ionisation des couches ionosphériques ont été décrites d'abord en fonction de l'angle zénithal solaire $\chi$. Tenant compte du retard introduit par la recombinaison ionique on a pu ensuite introduire les variables $t$ (heure locale) et $\varphi$ (latitude géographique). Cette description a donné satisfaction pour les couches inférieures de l'ionosphère, E et $F_1$; elle a échoué pour la couche la plus importante, $F_2$. Or on sait depuis de nombreuses années que l'inclinaison magnétique $\psi$, joue un rôle très important à l'égard de $F_2$ de sorte que ce paramètre est d'habitude plus décisif que la latitude géographique. (On a même trouvé une faible influence de $\psi$ par une analyse détaillée des paramètres de la couche $F_1$.) L'effet de longitude apparaissant à l'étude du paramètre $f_0F_2$ peut donc être attribué en premier lieu à l'inclinaison magnétique. Nous avons pu donner une description numérique approchée de la couche $F_2$ en nous servant des trois variables $t$, $\varphi$ et $\psi$ [1]. L'analyse des données recueillies par un nombre croissant de stations ionosphériques a montré que certains détails des courbes ne pouvaient pas être ainsi expliqués. Des chercheurs russes avaient trouvé un effet « continental » en Sibérie centrale. Nous avons étudié la prolongation de cet effet aux Indes tout en réclamant son introduction dans les descriptions numériques [2]. Des auteurs américains ont trouvé un effet « des côtes Est et Ouest », d'autres ont parlé d'un effet « de la mer des Caraïbes ». Des études analogues avaient été effectuées auparavant par Suchy [3], d'autres l'ont été plus récemment par Rastogi [4]. L'existence de ces anomalies nous a incité à rechercher des paires de stations ayant à peu près même latitude $\varphi$ et même inclinaison $\psi$.

Or en comparant les courbes de variation diurne de $f_0F_2$ (médianes mensuelles) nous avons pu constater des différences systématiques en fonction d'un second paramètre magnétique, savoir la déclinaison $\delta$, différences surtout importantes durant l'été aux latitudes tempérées. On rencontre deux types différents de courbe diurne. La première montre une différence relativement faible entre jour et nuit et une prolongation de la partie élevée de la courbe vers le soir; cette dernière apparaît souvent comme maximum secondaire ( « bosse du soir »). L'autre montre une plus

grande différence entre jour et nuit et un seul maximum de jour, avant ou vers midi. Dans la suite nous appellerons ces deux types de courbes « européen » et « sibérien ».

La première partie de notre étude concerne l'hémisphère Nord. Les courbes des médianes mensuelles de $f_0F_2$ ont été étudiées pour huit paires de stations (*voir* tableau). D'une manière générale la station de déclinaison Ouest montre le type « européen », celle de déclinaison Est est du type « sibérien ». Ceci est aussi vrai entre l'Europe et l'Asie centrale (n$^{os}$ 1 à 3) que pour les côtes Est et Ouest du continent américain (n$^{os}$ 4 à 7). La différence systématique entre les chaînes des stations Kochel-Slough en Europe et Alma Ata-Tomsk en Asie ([2]) confirme aussi cette hypothèse (*voir* tableau n° 9). Enfin la paire Djibouti-Nha Trang, n° 8, correspond à une constellation particulière et assez rare. Les deux stations ont assez exactement les mêmes valeurs de $\varphi$, $\psi$ et $\delta$ et se trouvent proches de l'équateur magnétique. On ne peut pas s'attendre à retrouver dans ces conditions des courbes analogues à celles des latitudes supérieures. Pourtant les courbes des deux stations ont la même forme parce que la déclinaison y est presque la même. Les plus grandes valeurs absolues de jour sont trouvées à Djibouti ($\delta = 0$).

Une seconde partie de notre étude concerne l'hémisphère Sud. Là nous n'avons pu trouver qu'une seule paire de stations ayant les mêmes valeurs de $\varphi$ et $\psi$. Si l'on compare Capetown et Canberra n° 10, la configuration des types se présente d'une manière différente : le type « sibérien » avec la déclinaison Ouest, une courbe large pour la déclinaison Est. (Il n'apparaît pas de maximum secondaire.) Si cette inversion entre les deux hémisphères est réelle elle doit aussi apparaître aux équinoxes entre des stations complémentaires p. e. Maui ($\varphi = +20°,8$; $\psi = +40°$) et Rarotonga ($\varphi = -21°,2$; $\psi = -40°$).

En effet aux équinoxes, les courbes de Maui sont du type « sibérien » tandis que celles de Rarotonga sont du type « européen »; nous avons retrouvé cette inversion parmi les courbes reproduites dans la publication récente de Rastogi ([4]). Les résultats trouvés durant la croisade du bateau japonais « Soja » ([5]) semblent aussi s'expliquer sans difficulté à l'aide de nos hypothèses. Enfin nous avons trouvé deux stations à peu près complémentaires avec déclinaison zéro, savoir Grand Bahama ($\varphi = +26°,7$; $\psi = +60°$, $\delta = 0°$) et Watheroo ($\varphi = -30°,3$, $\psi = -65°$, $\delta = -3°$). Pour Grand Bahama, septembre 1959 et Watheroo, septembre 1949 (même activité solaire) nous avons presque la même courbe diurne ce qui confirme notre hypothèse. Il semble d'ailleurs que la ligne de déclinaison zéro soit l'endroit où les anomalies sont minimes et qu'il y apparaisse un maximum relatif de l'ionisation à midi par rapport aux autres stations de même inclinaison.

*En conclusion*, les anomalies citées au début s'expliquent toutes par l'introduction d'une quatrième variable, savoir la déclinaison magnétique $\delta$,

avec inversion de signe entre les hémisphères Nord et Sud, montrent qu'au lieu de $\delta$ une expression comme $\sin \delta \sin \psi$ doit être considérée.

Les théories attribuant la variation diurne exclusivement à la variation de température ne peuvent guère expliquer notre résultat; les différentes hypothèses introduisant un transport de plasma ionosphérique sont plus prometteuses à cet égard.

| N° | Station. | $\varphi$. | $\psi$. | $\delta$. | Type. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Casablanca | +33°,6 | +48° | 10° **W** | **E** |
| | Quetta | +30,2 | +46 | 2 E | S |
| 2. | Tortosa | +40,8 | +56 | 7 **W** | **E** |
| | Ashkhabad | +38,0 | +55 | 5 E | S |
| 3. | Kjeller-Oslo | +60,0 | +73 | 4 **W** | **E** |
| | Sverdlovsk | +56,7 | +73 | 14 E | S |
| 4. | Bogota | + 4,5 | +32 | 2 E | S |
| | Paramaribo | + 5,8 | +33 | 11 **W** | **E** |
| 5. | Panama | + 9,4 | +37 | 4 E | S |
| | Trinidad | +10,6 | +41 | 8 **W** | **E** |
| 6. | Boulder | +40,0 | +68 | 14 E | S |
| | Washington | +38,7 | +71 | 7 **W** | **E** |
| 7. | Victoria | +48,4 | +71 | 23 E | S |
| | Saint-Johns | +47,5 | +72 | 28 **W** | **E** |
| 8. | Djibouti | +11,5 | + 6 | 0 | – |
| | Nha-Trang | +12,2 | + 6 | 1 E | – |
| 9. | Alma-Ata | +43,2 | +62 | 5 E | S |
| | Kcohel | +47,7 | +63 | 3 **W** | **E** |
| | Slough | +51,5 | +67 | 9 **W** | **E** |
| | Sverdlovsk | +56,7 | +73 | 14 E | S |
| | Tomsk | +56,5 | +74 | 11 E | S |
| 10. | Capetown | −34,1 | −64 | 25 **W** | S |
| | Canberra | −35,3 | −65 | 11 E | **E** |

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) K. Rawer, voir *The Physics of the Ionosphere*, London, 1955, p. 270.
(2) R. Eyfrig, *Geofisica Pura e Applicata*, 44, 1959, p. 179.
(3) K. Suchy, *Geofisica Pura e Applicata*, 37, 1957, p. 165.
(4) R. G. Rastogi, *Z. Geophysik*, 26, 1960, p. 217.
(5) H. Shibata, K. Sawada et S. Taguchi, *J. Radio Research Lab.*, 7, 1960, p. 575.

(*Ionosphären-Institut D.B.P., Vieux-Brisach, Allemagne.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Précisions sur l'anatomie des feuilles de* Cordaites. Note (*) de M[lle] **Christiane Ledran**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude de coupes transversales et obliques, ainsi que celles de cuticules prélevées sur des échantillons carbonisés ([1]), a permis de préciser en particulier la structure de la feuille de *Cordaites angulostriatus* G. E.

Une coupe transversale de cette espèce présente les caractères suivants : épidermes recouverts par une couche égale de cuticule (15 μ) doublés intérieurement par un hypoderme sclérifié. Celui-ci s'individualise en massifs plus ou moins allongés : un de part et d'autre de chaque faisceau conducteur, trois entre chaque nervure, celui du centre étant le plus grand, mais ne rejoignant jamais celui qui lui fait face.

Le parenchyme lacuneux à grands méats est abondant, mais il ne paraît pas y avoir de parenchyme chlorophyllien différencié.

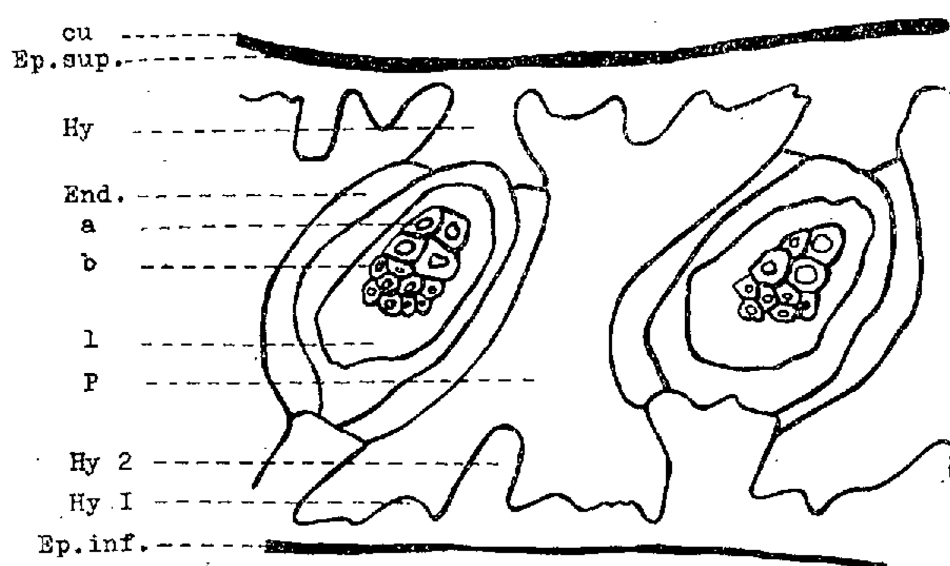



Fig. 1. — Feuille de *Cordaites angulostriatus* G. E.
Coupe transversale (G × 20) (dessin effectué à la chambre claire).

*Ep. sup.*, épiderme supérieur; *Ep. inf.*, épiderme inférieur; *cu*, cuticule; *Hy*, massif d'hypoderme sclérifié, de part et d'autre d'un massif libéro-ligneux; *Hy* 1, petit massif d'hypoderme entre les nervures; *Hy* 2, grand massif d'hypoderme médian; *End.*, gaine de cellules endodermiques; *P*, parenchyme lacuneux; *a*, bois centripète à trachéides ponctuées, de grand diamètre; *b*, bois centrifuge à trachéides rayées, spiralées, scalariformes, de petit diamètre; *l*, cellules écrasées et déchirées, position du liber.

Il y a 20 à 22 faisceaux de tissus conducteurs par centimètre. Chacun d'eux est entouré par une gaine de cellules à paroi épaisse, semblables à celles d'un endoderme. A l'intérieur, le bois centripète est représenté par quelques grosses trachéides à ponctuations aréolées de type araucarien, encadré par un arc de bois centrifuge composé de trachéides de diamètre plus réduit, spiralées, rayées ou scalariformes. Le liber, très écrasé, est peu visible. Enfin, les faisceaux conducteurs sont parfois nettement dichotomes.

Une coupe oblique présente des caractères en tous points identiques; en particulier, la dichotomie s'observe plusieurs fois. En outre, les stomates

sont bien visibles. Leur répartition est la suivante : épiderme supérieur, stomates peu nombreux, disposés sur des files parallèles, séparées les unes des autres par 150 à 250 μ, et distants les uns des autres de 150 à 200 μ, leur diamètre varie de 50 à 100 μ et ils sont entourés par quatre à cinq cellules accompagnatrices.

*Épiderme inférieur :* Stomates très nombreux, jointifs sur des bandes parallèles, distantes de 50 μ, de diamètre parfois égal à 50 μ, mais très souvent inférieur; quatre ou cinq cellules accompagnatrices. La taille des cellules épidermiques est semblable pour les deux épidermes : longueur, 50 à 100 μ; largeur, 15 à 20 μ. Enfin, les stomates sont toujours situés entre les nervures.

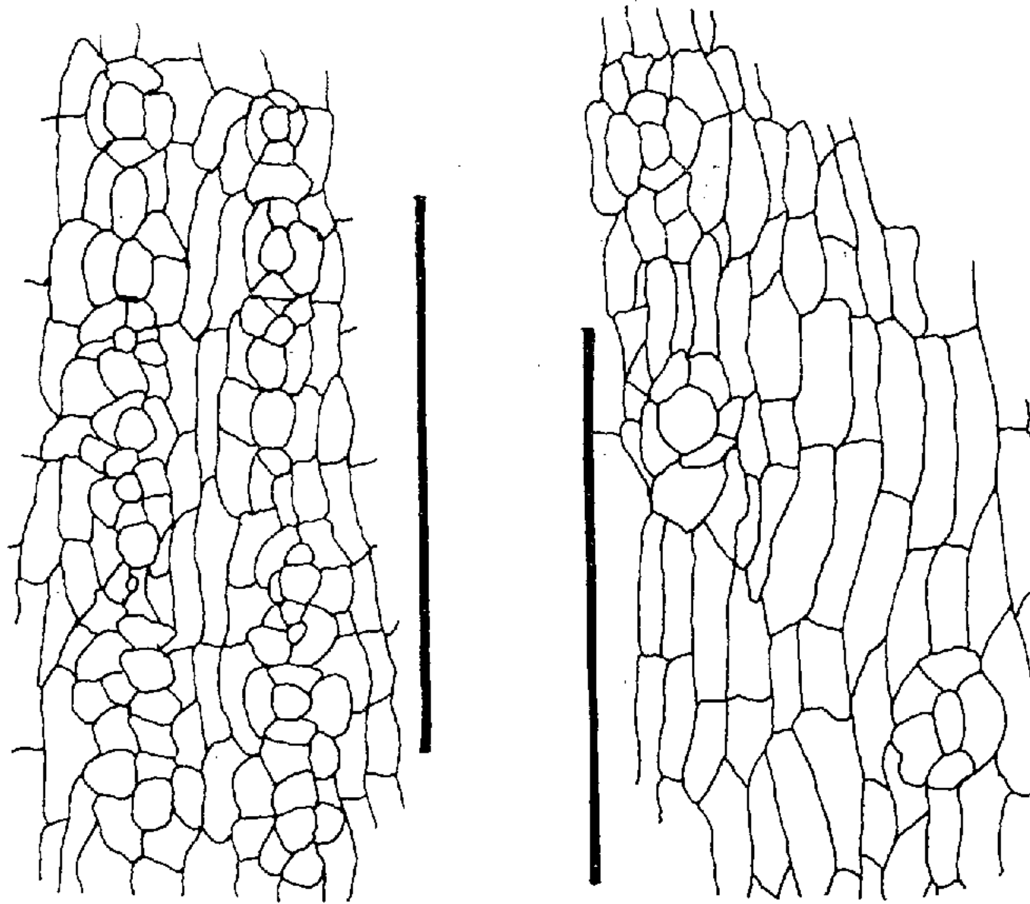


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Épiderme inférieur d'une feuille de *Cordaites angulostriatus* G. E. (dessin effectué à la chambre claire; échelle égale à 250 μ).

Fig. 3. — Épiderme supérieur d'une feuille de *Cordaites angulostriatus* G. E. (dessin effectué à la chambre claire; échelle égale à 250 μ).

Leur description correspond exactement à celle des stomates observés sur une cuticule provenant d'une empreinte de *C. angulostriatus* G. E. (1), déterminée grâce à la nervation (2).

*En conclusion*, il est donc possible de donner une diagnose complète de cette feuille.

*Morphologie foliaire* (2) : Feuilles allongées, nettement arrondies au sommet, atteignant leur plus grande largeur vers les 2/3 supérieurs de la feuille; limbe épais (1,5 à 2 mm), s'élargissant régulièrement dès la base; de dimensions très variables : 4 à 12 cm de large et 20 à 80 cm de long.

*Nervation :* Nervures principales régulièrement espacées, 2 à 3 par millimètre, entre lesquelles sont comprises deux à cinq nervures plus fines, cependant, celles-ci ne sont pas toujours visibles; nervures assez souvent dichotomes (2).

*Cuticule :* Épaisseur, 15 μ, semblable pour chaque épiderme.

*Épiderme supérieur :* Stomates peu nombreux, en files parallèles espacées de 100 à 250 μ, distants des suivants de 150 à 200 μ sur chaque file; diamètre allant de 50 à 100 μ, quatre à cinq cellules accompagnatrices.

*Épiderme inférieur :* Stomates nombreux, jointifs sur des bandes parallèles, distantes les unes des autres de 50 μ; diamètre généralement inférieur à 50 μ; quatre à cinq cellules accompagnatrices.

*Taille des cellules épidermiques :* Longueur, 50 à 100 μ; largeur, 15 à 25 μ, semblables pour les deux épidermes. Les stomates sont toujours situés entre les nervures.

*Caractères anatomiques :* Hypoderme sclérifié abondant, formant trois massifs entre les nervures (le médian étant le plus développé, mais ne rejoignant jamais celui qui lui fait face), et un massif de chaque côté des faisceaux conducteurs, bien développé.

Parenchyme lacuneux en travées, très vacuolaire. Pas de parenchyme chlorophyllien.

Bois centripète évolué à grandes trachéides, à ponctuations aréolées, alternées et jointives de type araucarien.

Bois centrifuge peu développé, à petites trachéides spiralées, rayées et scalariformes.

Gaines de cellules endodermiques, à paroi épaisse, courtes, autour des tissus conducteurs.

Liber peu visible; à sa place se trouvent souvent des cellules déchirées et écrasées.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) C. LEDRAN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 653-656.

(2) C. LEDRAN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 39-44, *pl.* IV à JI.

(3) GRAND'EURY, *Flore carbonifère du département de la Loire et du Centre de la France*, Paris, 1877, p. 217.

(*Laboratoires de Géologie de la Faculté des Sciences de Reims et B. R. G. M., Paris.*)

## ALGOLOGIE. — *Étude en culture d'un* Cladophora.

Note (*) de Mlle **Colette Lemasson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

En culture, ce *Cladophora* présente un appareil végétatif hétéromorphe. Une reproduction asexuée par zoospores biflagellées assure une multiplication répétée des thalles.

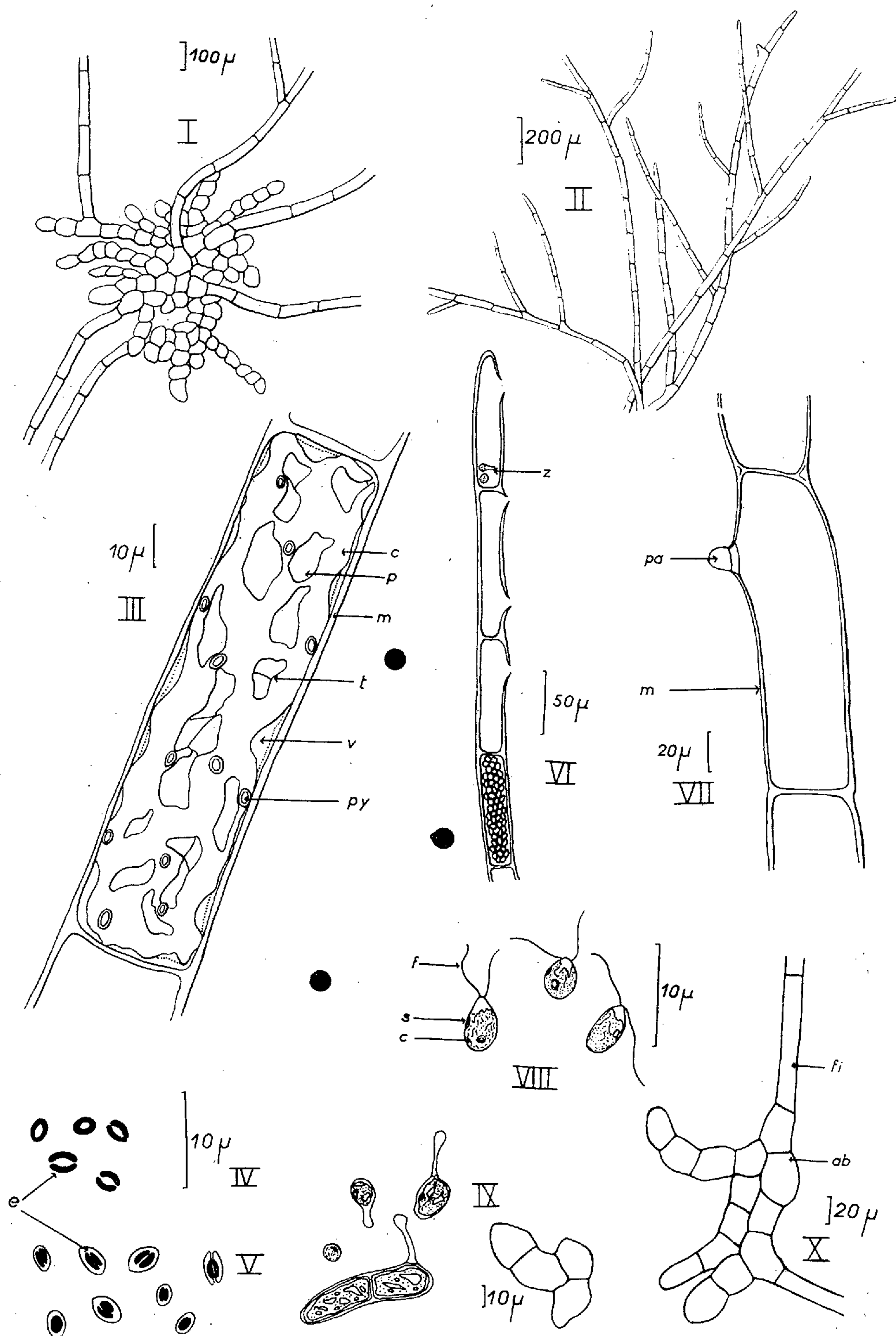
L'Algue étudiée est une Chlorophycée marine appartenant au genre *Cladophora*. Elle se trouvait dans des cultures de *Neomeris* (Dasycladacées) récoltées aux îles Bermudes par J. Hämmerling. Cette Algue est cultivée à 27°C dans différents milieux : eau de mer, eau de mer enrichie en aliments azotés, milieu complexe eau de mer-extrait de terre; l'éclairement est de 3 500 lx avec une photopériode 12-12. Si l'Algue se développe normalement dans les différents milieux, c'est l'eau de mer enrichie par des extraits de sol, ou par un acide aminé (acide aspartique ou acide glutamique à la concentration de $10^{-5}$) qui s'est montrée la plus favorable.

L'Algue en culture apparaît comme un ensemble de longs filaments très fins émergeant d'une masse compacte fixée au substrat. L'appareil basal est composé d'articles idodiamétriques (20 à 35 μ) qui assurent la perennité de l'Algue et donnent naissance aux filaments dressés et ramifiés formés d'articles allongés : longueur, 110 à 250 μ; largeur, 20 à 30 μ sur les rameaux principaux; longueur, 70 à 150 μ; largeur, 12 à 20 μ sur les ramules (*fig.* I et II). Les filaments ont une croissance terminale et possèdent des ramifications du premier ordre qui prennent naissance dans la partie apicale des articles. L'organisation du thalle de cette Algue présente une *hétéromorphie* très nette; un cas semblable a été décrit chez une espèce d'eau douce : le *Cladophora glomerata* [F. Gay (1), B. Schussnig (2)].

Une étude cytologique a permis de retrouver les traits fondamentaux du genre *Cladophora*. Chaque article possède dans le cytoplasme périphérique un chloroplaste pariétal réticulé comprenant des pyrénoïdes de type bilenticulaire [M. Chadefaud (3), S. Jónsson (4)] et de nombreux noyaux (10 à 25) de petite taille (2 à 3 μ) entourant une grande vacuole centrale (*fig.* III, IV et V).

Fig. I : Appareil basal d'une Algue jeune.
» II : Filaments dressés et ramifiés.
» III : Aspect général d'un article : *c*, chloroplaste, *m*, membrane; *p*, perforation du chloroplaste; *py*, pyrénoïde; *t*, trabécule; *v*, vacuole.
» IV : Pyrénoïdes bilenticulaires : coloration au Lugol.
» V : Pyrénoïdes bilenticulaires : coloration à l'hématoxyline.
» VI : Extrémité d'un filament au moment de l'émission des zoospores (*z*).
» VII : Appareil de déhiscence d'un article. *m*, membrane; *p*, papille.
» VIII : Zoospore. *c*, chloroplaste; *f*, flagelles; *s*, stigma.
» IX : Germination de la zoospore.
» X : Développement de la plante entière.

Dans les cultures nous avons suivi les étapes de la multiplication asexuée. Les éléments reproducteurs sont localisés aux extrémités jeunes des filaments et se forment aux dépens d'articles ordinaires. Les noyaux



se divisent plusieurs fois par *mitoses normales* et synchrones, puis l'ensemble du protoplasme se fragmente, chaque article participant dans sa totalité à la formation de zoïdes. Dès le début de leur individualisation, un appareil de déhiscence caractéristique apparaît dans la partie apicale de chaque article. La partie externe de la membrane se déchire et les composés pectiques sous-jacents se gélifient et gonflent en une papille proéminente; finalement la pellicule cytoplasmique interne se rompt et les zoïdes émis entrent en mouvement au contact de l'eau de mer (*fig.* VI et VII). Dans les filaments la libération successive des zoïdes se fait rapidement et dans un ordre basipète. Les zoïdes ont deux flagelles et leurs dimensions, sans les flagelles, sont $7 \times 3\ \mu$. Chacun possède un stigma latéral, un plaste en réseau lâche avec un pyrénoïde et un noyau (*fig.* VIII). Après une nage active, ces zoïdes se posent sur le fond des cuves de culture, perdent leurs flagelles et commencent à germer. Ces éléments reproducteurs s'interprètent donc comme des zoospores sans exclure la possibilité de gamètes parthénogénétiques. L'ancienne spore grossit et son noyau se divise; l'ensemble s'allonge en ampoule dont le contenu se rassemble à l'extrémité antérieure : il se forme ainsi le premier article de l'appareil basal et une sorte de crampon rhizoïdal qui se résorbe peu à peu. Cet article initial croît et se cloisonne produisant un petit massif basal fixé sur le substrat qui développe ensuite des filaments dressés (*fig.* IX et X). Ainsi le zoïde biflagellé donne naissance à une plante qui a le même aspect que l'Algue dont il est issu. Au laboratoire nous avons obtenu de cette manière plusieurs générations successives sans avoir observé autre chose que des mitoses.

Une telle reproduction est assez rare chez les *Cladophora*, cependant quelques espèces comme le *Cladophora glomerata* ou le *Cladophora glaucescens* produisent des zoïdes de ce type. Chez le *Cladophora glomerata* où le cycle semble connu [B. Schussnig (5)] ces zoïdes seraient des zoospores diploïdes assurant la multiplication végétative de l'espèce; on peut faire un rapprochement encore plus net avec l'espèce marine *Cladophora glaucescens* où C. Bliding (6), comme nous, n'a jamais observé de reproduction sexuée, mais seulement des zoospores biflagellées donnant directement des thalles identiques. Il est difficile de tracer le cycle d'une Algue dont on ne connaît qu'un des modes possible de reproduction, mais nous pouvons présumer que nous nous trouvons en présence d'un phénomène de multiplication purement végétative soit du sporophyte, soit du gamétophyte.

(*) Séance du 8 janvier 1962.
(1) *Thèse*, Paris, 1891.
(2) *Oesterr. Bot. Zeitschr.*, 77, 1928, p. 62-67.
(3) *Ann. Sc. Nat. Bot. Biol. Veg.* 11, 1941, p. 1-44.
(4) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1758.
(5) *Arch. Protist*, 100, 2, 1954, p. 287-322.
(6) *Svensk. Bot. Tidskr.*, 30, 1936, n° 3.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne*, 24, *rue Lhomond, Paris.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide anthranilique sur la prolifération des tissus végétaux cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Robert Bouriquet**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'acide anthranilique est doué de propriétés excitoformatrices relativement faibles. Associé à l'acide indole-acétique, il modifie l'action de ce dernier et peut être considéré comme un « effecteur auxinique ».

L'acide anthranilique est un intermédiaire dans la biosynthèse du tryptophane chez de nombreux microorganismes (*Neurospora*, *Lactobacillus*, etc.). On sait, d'autre part que, chez les végétaux supérieurs, le tryptophane peut être transformé en auxine. Il paraissait donc intéressant d'étudier l'action de l'acide anthranilique sur la prolifération des tissus végétaux cultivés *in vitro* et de rechercher si ce composé est capable de modifier les propriétés de l'acide indole-acétique.

J'ai eu recours pour cela à des tissus normaux de Carotte et de Scorsonère, qui sont très sensibles, on le sait, aux facteurs phytohormonaux.

1. *Tissu de Carotte.* — Quoique les substances de croissance ne soient pas indispensables au développement des tissus de souche de Carotte, elles stimulent très fortement leur prolifération.

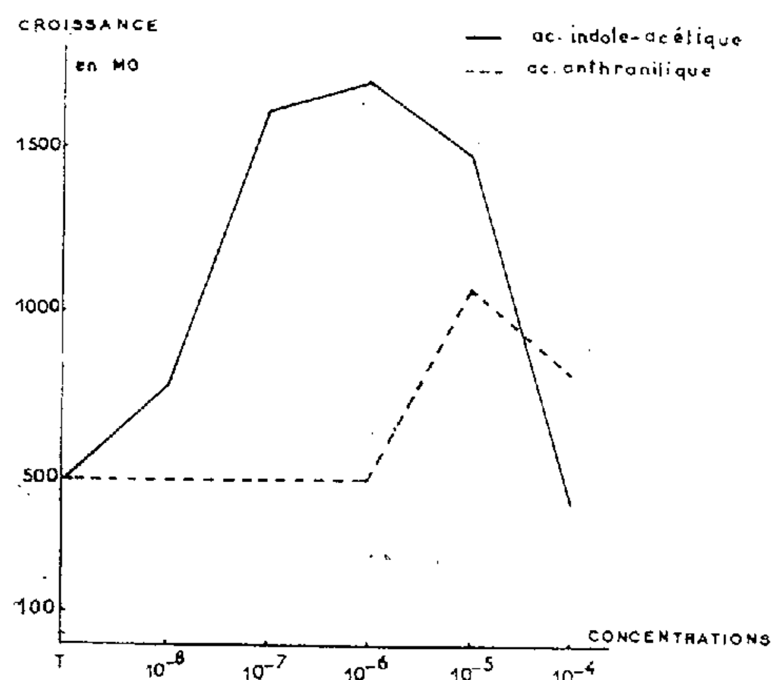



Fig. 1.

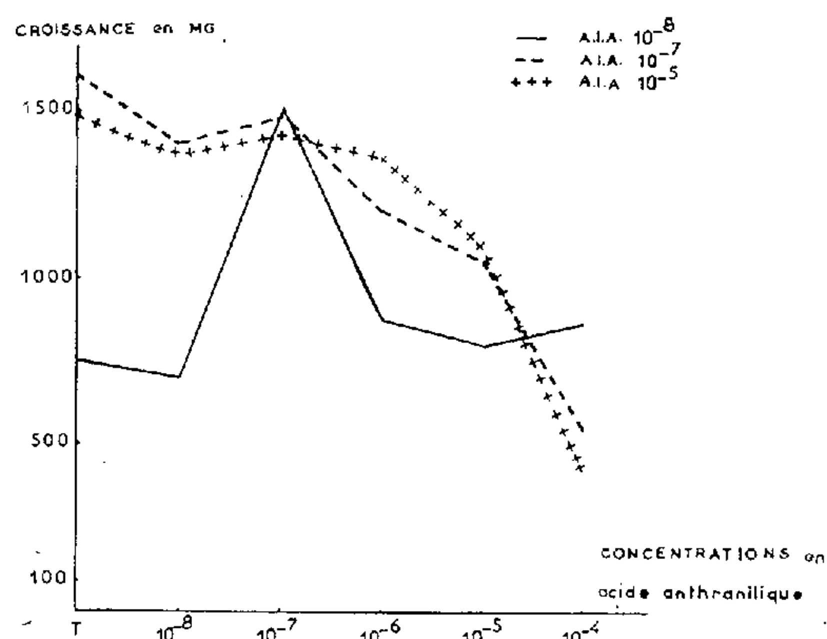



Fig. 2.

Fig. 1. — Action comparée de l'acide indole-acétique et de l'acide anthranilique sur la prolifération des tissus de Carotte.

Fig. 2. — Action conjuguée de l'acide indole-acétique et de l'acide anthranilique sur le développement des colonies de tissus de Carotte.

Le pouvoir phytohormonal de l'acide anthranilique à l'égard de ces tissus est relativement faible (*fig.* 1), son seuil d'action est de l'ordre de $10^{-6}$ et, à la concentration optimale ($10^{-5}$), la stimulation de la croissance est analogue à celle obtenue en présence de $2.10^{-8}$ d'acide indole-acétique.

Quand on associe l'acide anthranilique à l'acide indole-acétique (*fig.* 2), on constate que $10^{-8}$ d'acide indole-acétique et $10^{-7}$ d'acide anthranilique

agissent en synergie et stimulent très fortement la prolifération des tissus de Carotte. Au contraire, l'acide anthranilique réduit l'effet des doses plus fortes ($10^{-7}$, $10^{-5}$) d'acide indole-acétique; ce ralentissement de la prolifération est d'autant plus marqué que la concentration d'acide anthranilique est plus élevée.

Il faut toutefois signaler qu'en présence de la concentration optimale d'acide indole-acétique ($10^{-6}$), si les faibles doses d'acide anthranilique diminuent l'effet de l'auxine, cette action n'est pas proportionnelle à la concentration, car à $10^{-5}$ la prolifération est considérablement exaltée.

2. *Souche de Scorsonère normale.* — L'acide anthranilique est dépourvu de propriétés excitoformatrices à l'égard des tissus normaux de Scorsonère, qui, on le sait, ne se développent pratiquement pas en absence de facteurs

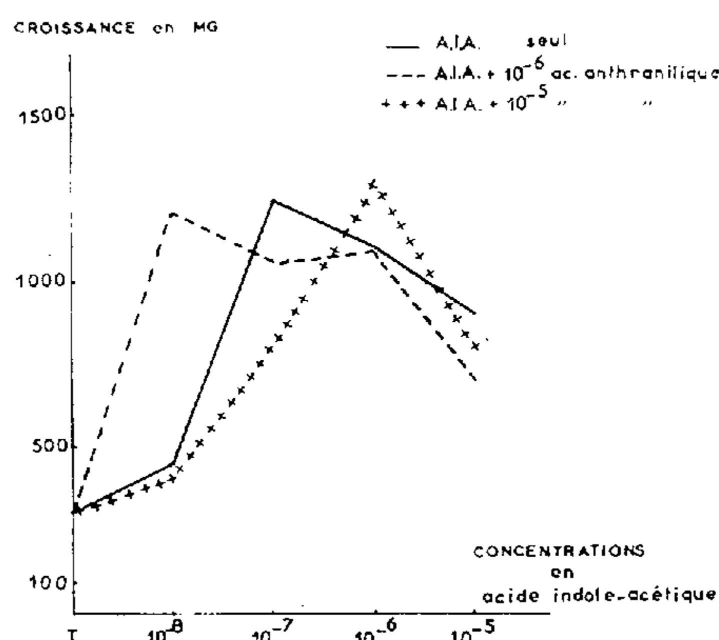



**Fig. 3. — Action conjuguée de l'acide anthranilique et de l'acide indole-acétique sur la prolifération des tissus normaux de Scorsonère.**

phytohormonaux. Ce composé modifie cependant l'action de l'acide indole-acétique (*fig.* 3); il agit en synergie avec de faibles doses ($10^{-8}$) de ce dernier et provoque ainsi à $10^{-7}$ et surtout à $10^{-6}$ une forte stimulation de la prolifération.

Au contraire, en présence de $10^{-7}$ d'acide indole-acétique qui est la dose optimale, l'acide anthranilique diminue l'effet de l'acide indole-acétique de façon d'autant plus marquée que sa concentration est plus forte.

L'acide anthranilique se comporte donc comme un synergiste vis-à-vis de l'acide indole-acétique dont il augmente l'effet stimulant des faibles doses ($10^{-8}$), et accuse la toxicité latente à la concentration optimale ($10^{-7}$).

Toutefois, si la dose d'acide indole-acétique est plus forte ($10^{-6}$), l'acide anthranilique, dont l'action est masquée aux faibles doses, renforce très nettement à $10^{-5}$ la croissance des colonies tissulaires.

L'acide anthranilique n'est donc ni un antagoniste strict, ni un véritable synergiste, mais il exerce des effets antagonistes ou synergiques selon la concentration à laquelle il agit et selon la dose d'acide indole-acétique en présence de laquelle il se trouve.

Dans l'ensemble l'acide anthranilique est doué de propriétés excito-formatrices relativement faibles. Associé à l'acide indole-acétique, il modifie l'action de ce dernier, agissant avec lui, tantôt en synergie, tantôt en antagoniste ; on peut donc dire selon la définition de Pilet (1) que l'acide anthranilique est un « effecteur » d'auxine. On peut toutefois s'interroger sur les raisons de ce double rôle de l'acide anthranilique. Si l'on compare les résultats obtenus avec l'acide anthranilique à ceux observés en présence de cynurénine (2) (qui peut être un précurseur d'acide anthranilique) ou d'indole (3) (qui peut provenir de la transformation de l'acide anthranilique) on constate de grandes analogies. Il paraît donc logique de penser que l'acide anthranilique est un maillon intermédiaire dans la transformation de la cynurénine en indole et par là en tryptophane ; ceci suggère que les propriétés de l'acide anthranilique proviennent de son métabolisme dans les tissus végétaux cultivés *in vitro*. Son pouvoir excitoformateur et peut-être son action synergique peuvent être interprétés comme le résultat de sa transformation en tryptophane ; son action antagoniste étant due à sa structure moléculaire propre ou à la formation d'indole qui, par suite de son analogie structurale avec l'acide indole-acétique l'empêche de se fixer sur le substrat sur lequel il agit normalement, et supprime ainsi son action.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) P.-E. Pilet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2098.

(2) R. Bouriquet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2750.

(3) R. Bouriquet, *Rev. Gén. Bot.*, 67, 1960, p. 243.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Une nouvelle classe de substances herbicides : les oxazolidines diones.* Note de MM. **Yves Ménoret**, **René Billaz** et **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

**Suivant la nature et la position des substituants, la molécule d'oxazolidinedione a une action différente sur les végétaux, qui va du ralentissement de la croissance à un effet purement herbicide. Certains composés provoquent en outre des malformations foliaires spectaculaires.**

Nous avons précédemment signalé l'activité mitoclasique de certaines oxazolidinediones [1] qui sont des herbicides puissants. Ces composés présentent en outre, lorsqu'on les utilise à des doses subléthales, un certain nombre de propriétés physiologiques dont nous avons entrepris l'étude.

Un premier type d'activité est manifesté par des dérivés ayant un radical méthyle en position 5 et un noyau benzénique substitué ou non en position 3 par un halogène.

Lorsqu'on applique ces composés à des doses subléthales, on observe deux types de symptômes, les uns avec les dérivés substitués en méta ou non substitués, les autres avec les dérivés parachlorosubstitués.

Le premier type d'activité consiste en une forte inhibition de la croissance. Il est particulièrement net avec la *m*-chlorophényl.3-méthyl.5-oxazolidinedione. La plupart des dicotylédones traitées à un stade précoce, à des doses variant de 5 à 10 kg/ha, ont la croissance des tiges ralentie; il en résulte des plantes à entre-nœuds très courts ou à port en rosette avec des feuilles vert foncé à reflets bleutés. Beaucoup de monocotylédones (Blé, Maïs, Paturin, Ray-grass, Agrostis, etc.) paraissent plus sensibles encore, leur croissance est complètement arrêtée et leurs feuilles prennent une coloration bleu vert foncé analogue à celle qu'on observe après traitement à l'hydrazide maléique. Ces phénomènes sont accompagnés de troubles de la mitose que nous avons précédemment signalés.

Les dérivés parachlorosubstitués qui, eux, n'ont pas d'action mitoclasique, provoquent l'apparition de symptômes entièrement différents. A une dose léthale (5 ml d'une solution à $5.10^{-4}$ g/ml) pour la Tomate, on observe en quelques jours la mort du bourgeon terminal en même temps que se forment des taches nécrotiques abondantes sur les feuilles; puis la plante se dessèche entièrement. La plupart des plantes (Blé, Maïs, Tomate, Radis, Folle Avoine, Soleil, etc.) sont tuées à des doses variant de 2,5 à 10 kg/ha.

A des concentrations subléthales, ces composés, et particulièrement la *p*-chlorophényl-3-éthyle oxazolidinedione, provoquent chez les plantes à feuilles divisées, telles que la Tomate, la Moutarde ou la Chélidoine, des effets morphogènes tout à fait spectaculaires.

C'est ainsi que chez la Chélidoine (*fig.* 1), trois semaines après le traitement apparaissent des feuilles dont le limbe extrêmement réduit déborde à peine de part et d'autre des nervures sans que le système de division foliaire soit altéré. Ces feuilles prennent un aspect lacinié très caractéristique. Puis dans les semaines suivantes, se développent des feuilles très différentes : non plus laciniées, mais globuleuses; n'ayant qu'un ou trois folioles à bords enroulés.

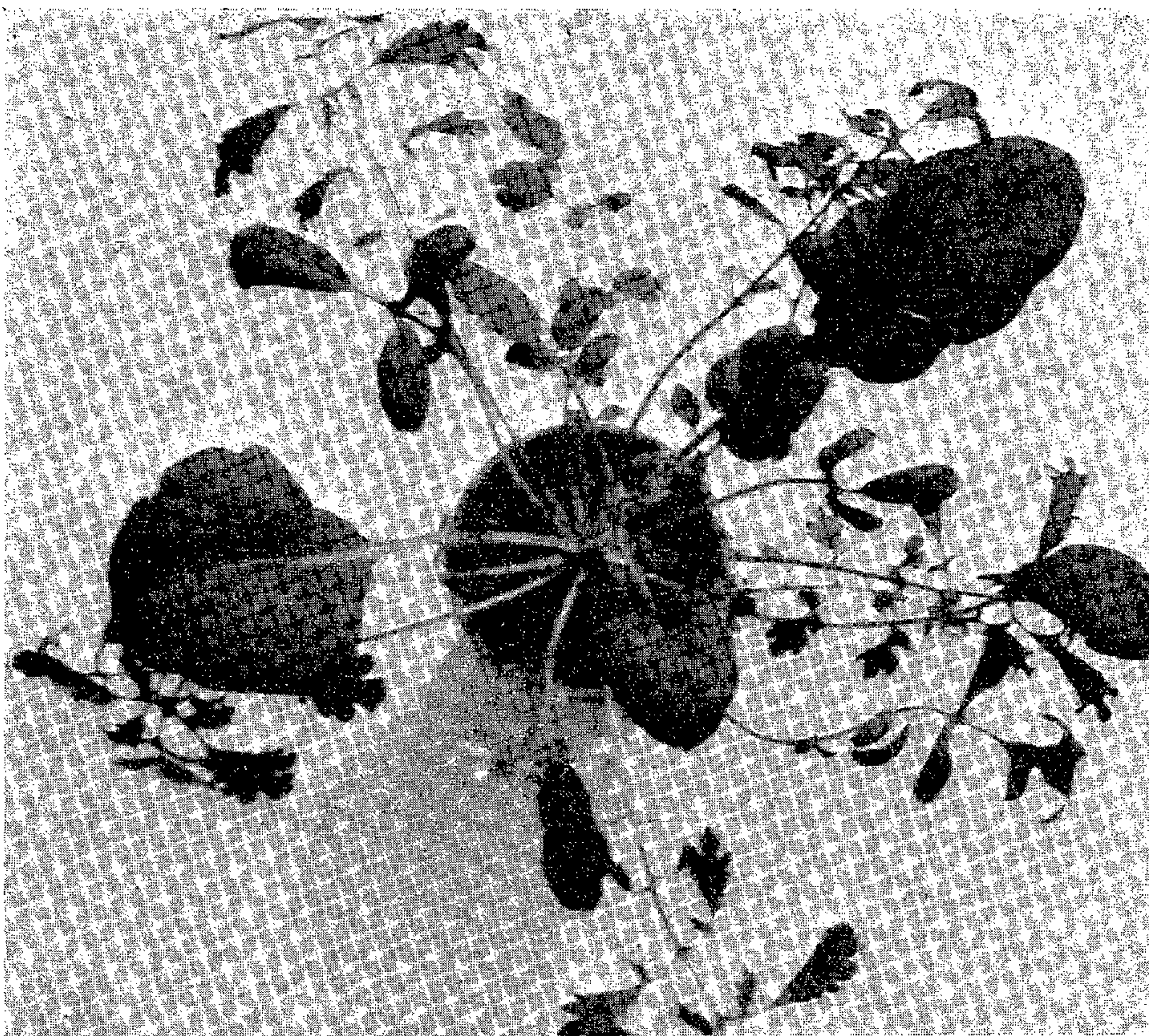


Fig. 1. — Plante de Chélidoine ayant reçu une dose de parachlorophényl -3 méthyloxazolidinedione correspondant à 15 kg/ha.
Remarquer les deux types de feuilles produits successivement sous l'effet du traitement. Les premières très laciniées, les secondes à limbe unique et globuleux.

Chez la Moutarde, les feuilles qui apparaissent après le traitement sont pratiquement réduites à la nervure principale sur presque toute leur longueur et possèdent simplement un lobe terminal arrondi et gonflé. Enfin on observe fréquemment la formation de galles au niveau du collet.

Chez les Tomates enfin, le limbe est très déformé, la division en folioles est anarchique et rappelle les symptômes produits sur cette plante par certains virus.

Les mêmes effets morphogènes sont obtenus si l'on applique directement le produit sur le sol au lieu d'en pulvériser une suspension sur la partie aérienne de la plante. L'absorption est donc possible par les racines et la translocation a lieu ensuite dans toute la plante. Cette action morphogène est sans rapport avec l'action mitoclasique qui est le propre des dérivés chlorés en méta ou non substitués.

Cette action morphogène pouvait laisser supposer que ces produits étaient doués de propriétés auxiniques. Or les tests classiques : test de Went ou test de Thimann, sur la courbure du coléoptile d'avoine ou de tige de pois ont été constamment négatifs.

La diversité des effets physiologiques produits par ces substances de nature chimique aussi voisine pose un problème d'ordre théorique mais ouvre également des possibilités d'ordre pratique, en particulier dans le domaine du désherbage sélectif, que nous nous proposons d'aborder dans une prochaine étude.

(1) R. Billaz et G. Morel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2248.

*(Laboratoire de Physiologie végétale,*
*Centre National de la Recherche agronomique, Versailles.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison du Maïs et de la Tomate quant à l'effet de la nature nitrique ou ammoniacale de l'alimentation azotée sur l'absorption et le métabolisme des anions-cations.* Note (*) de M. **Yves Coïc**, Mmes **Christiane Lesaint** et **Françoise Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En alimentation nitrique, la différence considérable de comportement de ces espèces, dans l'absorption des cations métalliques, et, en conséquence, dans leur teneur en acides organiques et dans l'alcalinisation physiologique de la solution nutritive, est expliquée par la différence dans la cinétique de réduction des nitrates dans leurs racines.

Nous avons comparé le comportement du Maïs et de la Tomate cultivés sur des solutions nutritives où l'azote est, soit exclusivement sous forme $NH_4^+$, soit exclusivement sous forme $NO_3^-$.

Les résultats sont résumés dans le tableau. Pour la Tomate, en raison d'autres projets, nous avons analysé séparément les jeunes feuilles et les vieilles feuilles, mais cela ne gêne pas la comparaison entre tomates et maïs.

| | Maïs (limbes) | | Tomates (feuilles) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $NO_3^-$. | | $NH_4^+$. | |
| Valeurs en milliéquivalents pour 100 g de matière fraîche : | $NO_3^-$. | $NH_4^+$. | Jeunes feuilles. | Vieilles feuilles. | Jeunes feuilles. | Vieilles feuilles. |
| N total | 45 | 49 | 55,1 | 31,1 | 75,6 | 50,2 |
| P total (en $PO_4^{\equiv}$) | 7,5 | 12,4 | 8,2 | 5,0 | 14,8 | 15,2 |
| K | 13,1 | 13,1 | 11,5 | 10,8 | 8,2 | 8,3 |
| Ca | 6,2 | 4,0 | 20,6 | 33,0 | 2,9 | 5,3 |
| Mg | 5,2 | 3,3 | 7,9 | 11,4 | 1,8 | 3,9 |
| Cations totaux | 24,5 | 20,4 | 40,0 | 55,2 | 12,9 | 17,5 |
| Acidité totale titrée (acide 5-pyrrolidone 2-carboxylique exclu) | 22,7 | 18,7 | 37,4 | 51,0 | 17,2 | 18,3 |
| Acidité organique | 12,4 | 3,6 | 20,8 | 32,8 | 0,7 | 0,5 |
| $PO_4^{\equiv}$ | 4,8 | 7,3 | 3,3 | 2,4 | 7,2 | 7,3 |
| Cl-(total) | 5,8 | 6,6 | 2,8 | 2,9 | 4,1 | 2,9 |
| $SO_4^{=}$ | 0,95 | 1,95 | 5,7 | 8,4 | 3,1 | 5,8 |

L'alimentation ammoniacale n'a pas troublé la croissance du maïs, tandis qu'elle a fortement déprimé celle de la tomate. L'absorption d'eau par la tomate se trouve très amoindrie en alimentation ammoniacale et cette déficience en eau peut être la cause plus immédiate de la dépression de croissance.

*Comparaison maïs-tomate en alimentation ammoniacale.* — Nous constatons chez la Tomate une absorption préférentielle de $NH_4^+$ vis-à-vis des

autres cations, encore plus manifeste que chez le Maïs. Est-ce pour cela que la somme des cations métalliques se trouve plus faible chez la Tomate que chez le Maïs, le potassium étant en concentration nettement plus faible ? La somme des anions minéraux non métabolisés étant à peu près égale chez ces deux plantes, on conçoit qu'une très faible concentration d'acides organiques soit nécessaire pour assurer l'équilibre électrostatique chez la Tomate. Et dans ce cas limite, certains problèmes relatifs à cet équilibre se posent : pH auquel se réalise cet équilibre, participation d'autres ions ($NH_4^+$) ou molécules protidiques, etc.

*Comparaison maïs-tomate en alimentation nitrique.* — Alors que l'absorption de $NO_3^-$, rapportée à la matière fraîche, est à peu près la même pour ces deux espèces, l'absorption des cations métalliques est remarquablement différente. C'est d'ailleurs ce qu'on constate dans les conditions agricoles naturelles, où l'alimentation azotée est en général à prépondérance nitrique. Cette différence n'existe pour ainsi dire pas, en alimentation ammoniacale. Elle a pour conséquence une grande différence dans la teneur en acides organiques de ces deux espèces végétales. En effet la teneur de la somme des anions minéraux non métabolisés ne variant pas beaucoup, une beaucoup plus grande quantité d'acides organiques sont distraits du métabolisme pour assurer l'équilibre électrostatique malgré la présence d'ions nitriques non métabolisés, chez la Tomate.

D'autre part, chez le Maïs, en alimentation nitrique, il y a absorption préférentielle des anions sur les cations, et donc alcalinisation physiologique de la solution nutritive. Cette absorption préférentielle n'existe pour ainsi dire pas chez la Tomate et il n'y a donc pas d'alcalinisation physiologique.

*Interprétation des processus.* — On peut supposer que dans une « phase initiale ou d'établissement », il y a, en alimentation nitrique ou ammoniacale, une absorption équilibrée anions-cations (l'anion phosphorique serait absorbé sous forme monovalente $PO_4H_2^-$). Il y a donc déjà un certain antagonisme dû à la forme de l'ion azoté : moins de cations métalliques ($K^+$, $Ca^{++}$, $Mg^{++}$) absorbés en alimentation ammoniacale et moins d'anions minéraux ($PO_4$ par exemple) en alimentation nitrique. En alimentation ammoniacale, en conséquence de l'entrée rapide de $NH_4^+$ dans le métabolisme azoté (désintoxication ammoniacale) on peut supposer qu'il y a, par rapport à la phase initiale, une absorption de $NH_4^+$ et une désorption d'anions; ou, ce qui revient au même, passage au « régime permanent » comportant une moins forte (mais encore forte, par rapport à l'alimentation nitrique si l'on excepte $NO_3^-$) absorption nette d'anions et une forte absorption préférentielle des cations vis-à-vis des anions.

En alimentation nitrique, si, par réduction du $NO_3^-$ celui-ci perd sa qualité d'anion et entre dans le métabolisme azoté, il y a désorption de cations et absorption de $NO_3^-$, ou ce qui revient au même, passage au régime permanent où il y a une moins forte absorption nette de cations

métalliques (toutefois un peu plus forte qu'en alimentation ammoniacale) et une forte absorption préférentielle des anions vis-à-vis des cations.

Si la réduction du nitrate est moins rapide, ou ne se fait pas dans la racine, on conçoit aisément qu'il y a une forte quantité de cations absorbés pendant le régime permanent. La migration de la majeure partie du nitrate absorbé se fait sous forme de sels. L'absorption de $NO_3^-$ est préférentielle vis-à-vis des autres anions, mais l'absorption des anions n'est plus préférentielle vis-à-vis des cations. Le régime permanent ressemble beaucoup plus à la « phase initiale ». Le premier cas est celui du maïs, le deuxième celui de la tomate.

Nous expliquons donc la différence entre maïs et tomate dans l'absorption des cations et les conséquences corrélatives, par une différence dans la cinétique de réduction des nitrates dans leurs racines respectives (nous entendons par « cinétique » de réduction des nitrates, la vitesse de réduction de $NO_3^-$ par rapport à la vitesse d'absorption des ions). Les espèces végétales se différencient nettement de ce point de vue.

On peut aussi expliquer que, lorsque l'absorption (ou la teneur) des cations est grande, le calcium soit avantagé vis-à-vis du magnésium et surtout du potassium. Le potassium est un élément mobile, qui migre facilement, peut être excrété chez les céréales après floraison pendant la sénescence, etc. et dont la forte concentration dans la plante, et les racines en particulier, intervient pour réduire l'absorption en régime permanent; tandis que le calcium est fixé dans la feuille en grande partie sous formes insolubles, non migrables (oxalates, malates, citrates) de sorte que sa concentration globale intervient beaucoup moins sur l'absorption en régime permanent.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

*(Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.)*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur une nouvelle substance isolée de l'écorce de Bourdaine*, Rhamnus frangula *L.* Note (*) de M[mes] **Viorica Coucou** et **Hélène Tarpo**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours de nos recherches sur l'écorce de Bourdaine, nous avons isolé de ce produit végétal une nouvelle substance, dénommée par nous *substance A* et dont le mode d'obtention et certaines propriétés physico-chimiques font l'objet de cette Note.

L'écorce de Bourdaine desséchée est épuisée par l'alcool à 70°. La solution obtenue est soumise à une hydrolyse acide, suivie de la distillation de l'alcool. Le résidu aqueux forme un précipité, lequel est isolé, lavé à l'eau et desséché; ensuite il est repris à l'éther éthylique et la solution éthérée est additionnée d'éther de pétrole. Le liquide, après filtration, est concentré à volume réduit; il se forme un précipité rouge brique, riche en anthraquinones, qu'on élimine par une nouvelle filtration. Le filtrat contient encore du chrysophanol qu'on éloigne en épuisant la solution éthérée par une solution de carbonate de sodium. La solution

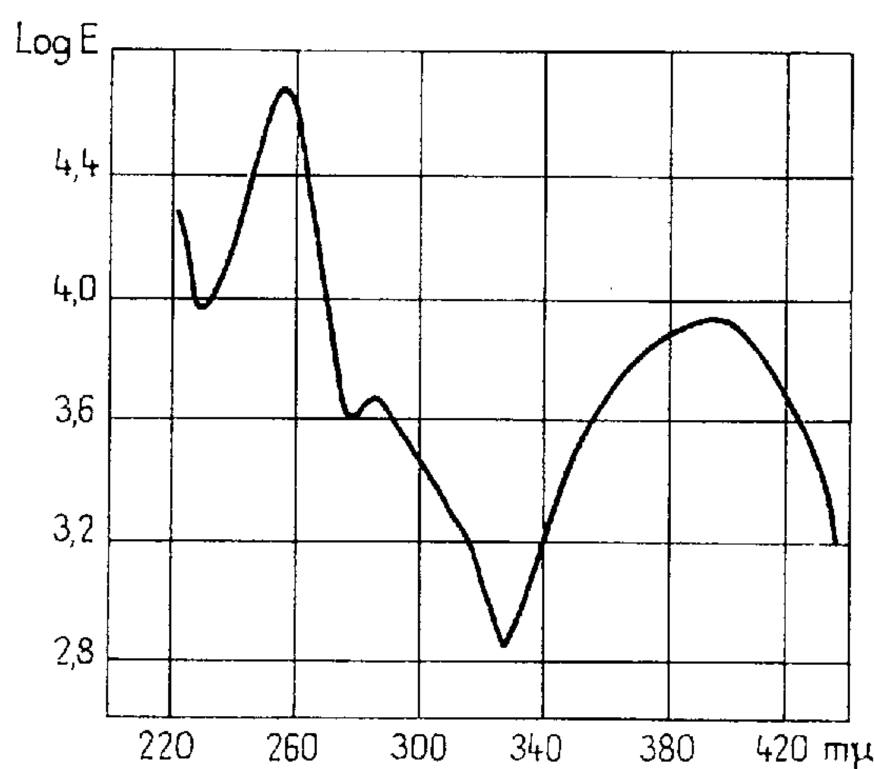


Fig. 1.

aqueuse alcaline est acidulée à l'acide chlorhydrique et le précipité formé est isolé par filtration. Ce précipité, lavé à l'eau et desséché, d'une couleur verdâtre, à reflets cristallins et qui ne donne plus la réaction de Bornträger, constitue la matière brute de laquelle, par sublimation, on obtient la substance A. La purification de cette substance se réalise par sublimations réitérées.

La substance A sublime vers 95°C et fond à 99°C (bloc Maquenne, non corrigé).

Analyse : $C_{17}H_{16}O_{5}$ (P. M. 284), calculé %, C 71,83; H 5,62; trouvé %, C 71,90, 71,80; H 5,44, 5,54.

La substance A est soluble dans les solvants organiques (éther éthylique, benzène, chloroforme, éther de pétrole, alcool, acétone) et dans les solutions des hydroxydes et carbonates alcalins. Elle est insoluble dans l'eau et dans les solutions des bicarbonates alcalins.

La chromatographie sur papier (Wathmann n° 1) imprégné par une solution de carbonate de sodium à 5 %, utilisant comme solvant un mélange de toluène et alcool (3 : 2) donne un $R_f$ de 0,23 (méthode ascendante). La tache est jaune et présente une forte fluorescence jaune dans l'ultraviolet.

Le spectre en ultraviolet a été effectué en solution alcoolique, à l'aide d'un spectrophotomètre CF 4. Le spectre présente trois maximums vers 259, 288 et 389 m (*fig.* 1).

Le spectre en infrarouge a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre U. R.-10-Zeiss, utilisant la technique de la suspension en nujol.

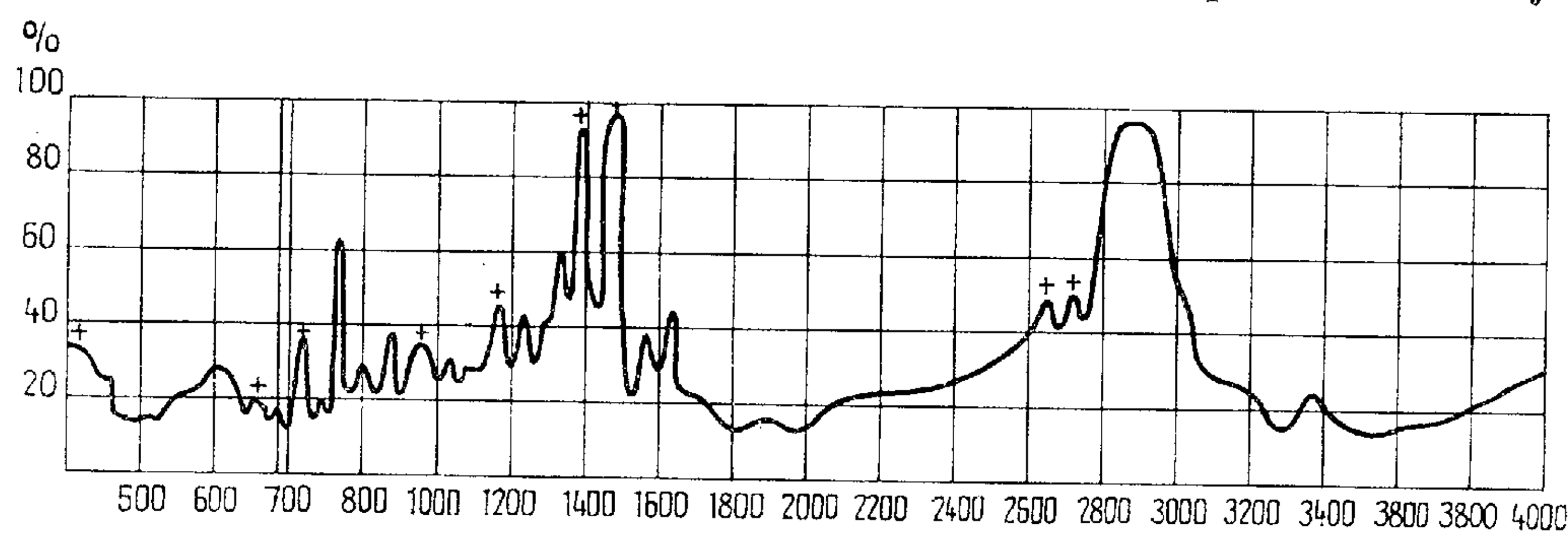



Fig. 2.

Ce spectre présente des bandes d'absorption propres à la substance A, situées vers les fréquences de 600, 800, 825, 1 210, 1 290, 1 590, 1 635 et 3 385 $cm^{-1}$ (*fig.* 2).

La substance A n'a pas été trouvée par nous ni dans la rhizome de Rhubarbe, ni dans celui de Rhubarbe des moines (*Rumex alpinus*). De par son mode d'obtention, on déduit que la substance A se trouve dans la plante sous forme de glucoside; d'ailleurs elle a été trouvée aussi dans le total glucosidique extrait de l'écorce de Bourdaine, connu sous le nom de glucofranguline brute.

Au cours de nos recherches nous avons constaté qu'une solution de substance A dans l'éther de pétrole présente une extinction maximale dans le filtre 842 du photocolorimètre « Pulfrich » et que la loi de Lambert-Beer est satisfaite pour des concentrations jusqu'à 0,01 g %. Ces faits nous ont permis d'établir une méthode de détermination photocolorimétrique de la nouvelle substance. A l'aide de cette méthode nous avons déterminé le contenu en substance A des divers échantillons d'écorce et nous avons trouvé des valeurs d'environ 0,10 g %.

Dans un travail antérieur [1] nous avons montré que dans certaines circonstances expérimentales — macération aqueuse de l'écorce de Bour-

daine pendant 1 h à 80°C, ou bien macération alcoolique pendant 2-3 jours — le contenu en anthraquinones totales baissait sensiblement. Dans ces mêmes circonstances expérimentales nous avons déterminé à l'aide de la méthode établie, aussi le contenu en substance A et nous avons constaté que ce contenu augmentait fortement (plus de 400 %).

Ces dernières constatations, ainsi que les données obtenues à l'examen spectrophotométrique en lumière ultraviolette et infrarouge, nous permettent de penser que la substance A pourrait bien faire partie du groupe des dérivés anthracéniques.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) V. Coucou et E. Tarpo, *Archiv. der Pharmazie*, 294-66, 1961, p. 102.

(*Bucureşti, Splaiul Independenţei*, n° 84.)

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *Sur l'utilisation de la vanilline par les microorganismes du sol.* Note de MM. **Richard Moreau** et **Jacques Augier**, présentée par M. Philibert Guinier.

On sait que diverses substances phénoliques peuvent être utilisées par les microorganismes du sol comme unique source de carbone; M. Henderson a montré par exemple, que des souches fongiques isolées du sol, étaient capables d'utiliser la vanilline, la *p*-hydroxybenzaldéhyde, etc., en les transformant en acides correspondants, puis en acide protocatéchique, et enfin, après ouverture du cycle, en acide β-cétoadipique ([1]), ([2]).

Notre but étant de mettre au point une méthode en différentielle qui permette d'approcher la microflore du sol active sur la lignine et les composées humiques, nous avons poursuivi notre expérimentation dans ce domaine en remplaçant le phénol, unique source de carbone de nos milieux de culture ([3]), par la vanilline; on sait en effet que la vanilline constitue un maillon essentiel de la molécule de lignine. La dose de 1 g/l a été éliminée d'emblée : elle n'a permis aucune culture nette. Quatre sols ont été ensemencés : le sol de jardin et la rendzine forestière (n$^{os}$ 1 et 2), déjà utilisés précédemment ([3]), ainsi qu'un humus brut prélevé sous *Rhododendron ferrugineum* (n° 3) et un alluvion de torrent (n° 4) [pour ces sols, *cf.* ([4])]. Nous avons réalisé deux séries d'essais : d'une part des milieux contenant 0,25 g de vanilline par litre, ont été ensemencés avec la dilution $10^{-3}$ des terres 1 et 2; ils ont été analysés par chromatographie chaque jour [comme dans ([2])]. D'autre part, nous avons ensemencé des séries de tubes à l'aide de dilutions des quatre terres d'expérience; la disparition de la vanilline a été suivie par copulation avec la phloroglucine chlorhydrique. Les résultats ont été interprétés comme précédemment ([3]), ([5]).

Nos premiers essais de culture nous ont permis de confirmer les résultats de M. Henderson : nous avons observé l'accumulation progressive d'acide vanillique et celle d'une substance réagissant avec la phénylhydrazine, mais non encore identifiée; en même temps la vanilline disparaissait, suivie avec beaucoup de lenteur par l'acide formé. Il semble donc que la fonction aldéhyde de la vanilline est oxydée assez rapidement par les germes; par contre, l'acide vanillique n'est utilisée que beaucoup plus lentement. Ainsi, à la dilution $10^{-3}$ des terres 1 et 2, la tache de l'acide vanillique était déjà très importante après 48 h de culture; huit jours plus tard par contre, une certaine quantité de cet acide restait inutilisée.

Nous avons constaté que les cultures sont généralement franches, homogènes, mais jamais très abondantes; de plus, nous avons isolé plusieurs germes actifs sur la vanilline : un *Fusarium*, le *Trichoderma viride* (sols 1 et 2), un *Penicillium* et une bactérie coccoïde, Gram négative (sol 2). Enfin, d'un milieu contenant 0,25 g par litre d'acide *p*-hydroxybenzoïque

et ensemencé avec la terre 1, nous avons isolé le même *Fusarium* que plus haut.

Au cours de nos essais en différentielle, nous avons constaté que l'action des microorganismes sur la vanilline varie avec la composition du milieu et les types de sol. Les figures montrent qu'à la dose de 0,50 g/l, la vanilline

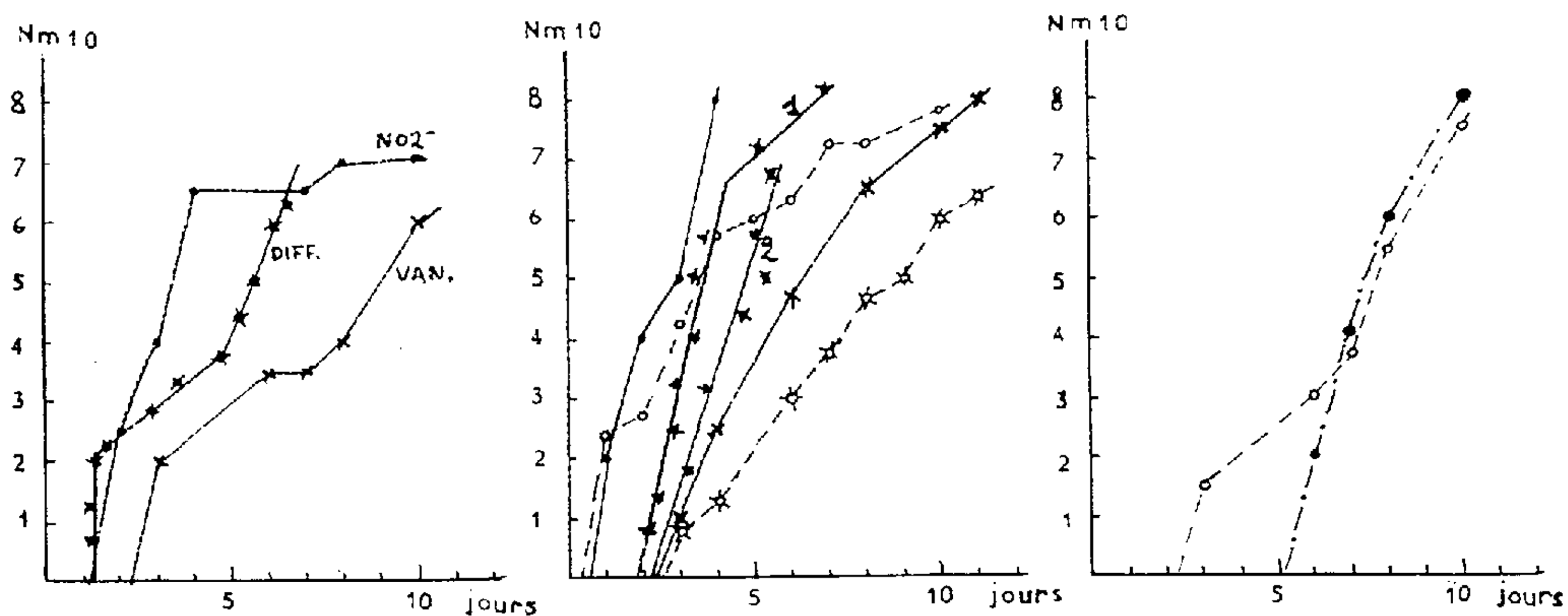



Fig. 1. — Terre de jardin. Fig. 2. — Terre de forêt. Fig. 3.

Milieu à 0,25 g/l (*fig.* 1 et 2) :

Nitrites (apparition) : —●—●—

Vanilline (disparition) : —×—×—

Différentielle : —●—●— (1 dans *fig.* 2).

Milieu à 0,50 g/l (*fig.* 2) :

Nitrites (apparition) : —○—○—

Vanilline (disparition) : —○—○—

Différentielle : —●—●—

Milieu à 0,25 g/l; la source d'azote est un sel d'ammonium :

Courbes de disparition de la vanilline pour :

— la terre de jardin : —○—○—

— la terre de forêt : ·—○·—○·—2

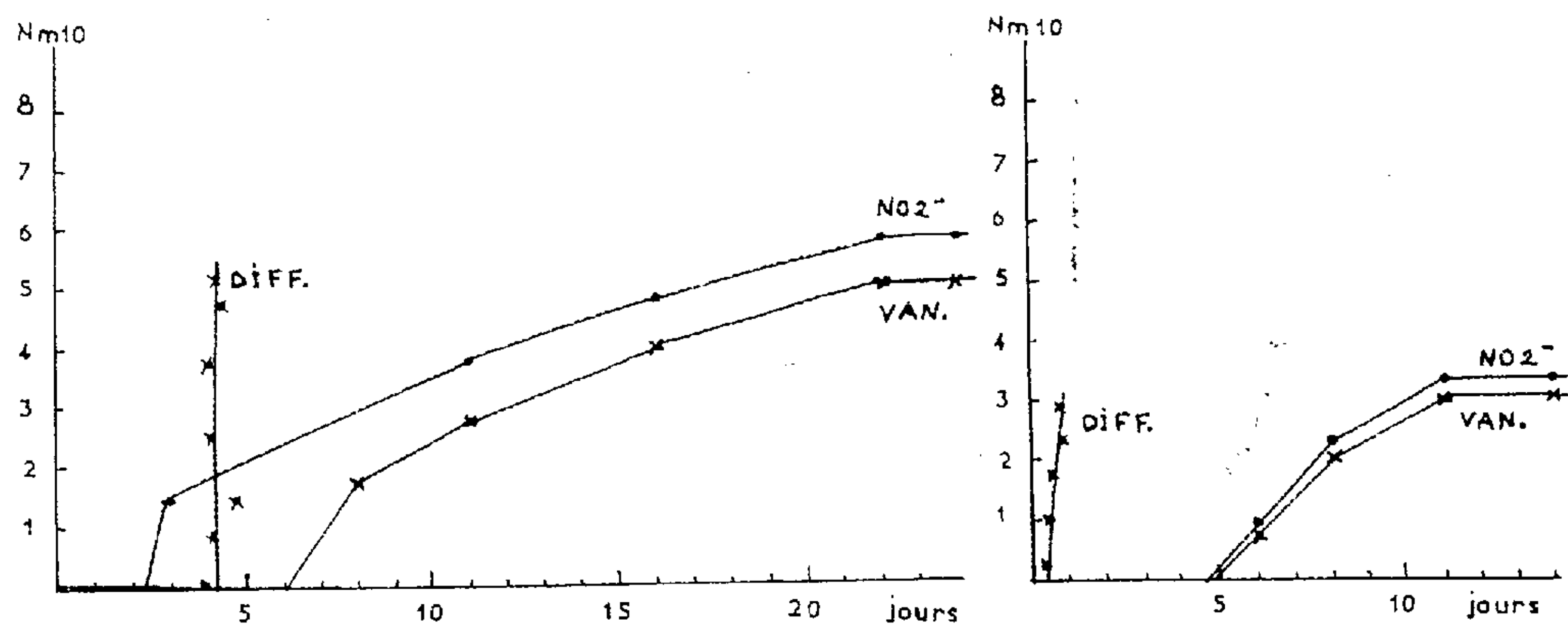



Fig. 4. — Humus sous *Rhododendron*. Fig. 5. — Alluvions de torrent.

[Milieu à 0,25 g/l (comme les figures 1 et 2)].

exerce un effet inhibiteur net; cependant les différentielles sont à peu près semblables : le microflore est seulement retardée. Pour cette raison, nous

avons retenu la dose de 0,25 g de vanilline par litre, pour composer notre milieu habituel. D'autre part, au contraire de ce que nous avions constaté pour le phénol pur ([3]), le remplacement du nitrate par un sel d'ammonium comme source d'azote n'a pas accru la vitesse de consommation de la vanilline, sauf pour les dilutions les plus basses.

Les résultats obtenus diffèrent veaucoup avec les types de sol. Comme pour le phénol, les microorganismes de la terre forestière se révèlent plus actifs que ceux de la terre de jardin et semblent constituer une flore homogène (la différentielle est une droite). Dans la terre de jardin, deux flores au moins semblent intervenir, l'une étant nettement plus lente. L'humus brut et le sol d'alluvion se sont révélés très peu actifs : la culture est longue à démarrer et s'arrête tôt, respectivement aux n$^{os}$ 5, 5 et 3; les différentielles sont des droites. Ces deux sols ne semblent pas contenir de germes adaptés à la source de carbone proposée; les microorganismes mis en évidence cependant, sont peu nombreux et agissent probablement par l'intermédiaire d'enzymes adaptatifs.

*En conclusion*, l'emploi de la vanilline a l'intérêt de permettre la sélection et la mise en évidence de germes capables de réaliser trois réactions qui semblent essentielles dans le métabolisme de la lignine : oxydation, déméthylation et ouverture du cycle; dans ce travail cependant, nous nous sommes limités à la mise en évidence du premier stade. Il semble enfin que la méthode permette de différencier nettement les sols.

([1]) M. Henderson et V. C. Farmer, *J. gen. Microbiol.*, 12, 1955, p. 37.
([2]) M. Henderson, *J. gen. Microbiol.*, 26, 1961, p. 155.
([3]) R. Moreau, M. Jacob et J. Augier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1179.
([4]) R. Moreau et W. Gams, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1560.
([5]) J. Augier et R. Moreau, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 131.

(*École Nationale de Médecine et de Pharmacie de Besançon.*)

CYTOLOGIE. — *Dissociation des différents mécanismes de la mitose de segmentation.* Note de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

Le phényluréthane agissant à des moments précis de la mitose dissocie la formation des fibres de l'aster de celle des fibres du fuseau, révèle l'antagonisme entre ces formations de fibres et la division du centriole, sépare les asters des noyaux et crée des cinèses bipolaires achromosomiques.

La mitose de segmentation met en œuvre un ensemble de mécanismes [1] que nous avons tenté de dissocier en faisant agir le phényluréthane (en solution saturée) sur des œufs de *Triturus helveticus* Raz., au moment de la deuxième mitose, pendant un temps minimal, puis en interrompant cette action en les remettant dans l'eau. En choisissant bien le moment du cycle mitotique où intervient le traitement et où se fait la restauration, on pratique une véritable dissection de la division [2] :

1. *Dissociation des deux types de fibrillogenèse.* — On peut agir séparément sur la genèse des fibres du fuseau (*fibrillogenèse interne*) en commençant le traitement 30 mn après le premier présillon dépigmenté pendant 45 mn; une remise à l'eau de 1 h fait réapparaître les fibres des asters (*fibrillogenèse externe*). On obtient ainsi de *multiples asters sans fuseaux.* L'inverse se produit quand on traite les œufs après 75 mn : on obtient alors *un fuseau multipolaire sans asters* [3]. L'inversion de la polarisation du centriole, qui se produit normalement entre chacune des poussées de fibrillogenèse à la métaphase et à l'intercinèse, n'est donc pas modifiée par l'antimitotique dans les conditions de l'expérience. Celui-ci ne peut agir directement que sur la formation des fibrilles.

3. *Dissociation de la fibrillogenèse et de la division des centrioles.* — *La formation des fibrilles, de quelque nature qu'elles soient, inhibe la multiplication anarchique et l'asymétrie naturelle des centrioles.*

En effet : *a.* la multiplication des centres et par conséquent des pôles se produit quand on fait coïncider l'instant qui sépare le traitement de la remise à l'eau avec une des pauses qui séparent les poussées de fibrillogenèse, elle ne se produit pas quand cette coïncidence n'existe pas; dans ce dernier cas il faut attendre, pour qu'elle apparaisse, la pause suivante;

*b.* pour un temps de restauration de même durée (1 h) la multiplication des centres est d'autant moins importante que le traitement a été plus court;

*c.* elle est d'autant moins importante que le dynamisme des pôles est plus affaibli, par exemple dans les œufs surmatures. Il existe donc un rapport de cause à effet entre l'arrêt de la formation des fibrilles et l'accélération de la division des centrioles.

Normalement la succession alternée des deux poussées de fibrillogenèse, longues de 40 mn environ, l'une anatélophasique pour les asters, l'autre proprémétaphasique pour le fuseau, laisse libres seulement deux courts temps de pause, de 5 mn chacun, pour l'équilibre métaphasique et pour ce qu'on appelle l'intercinèse. La poussée fibrillaire qui suit chacune de ces pauses empêche la division des centrioles de se faire trop vite et asynchroniquement; quand la construction de ces fibrilles est inhibée, l'accélération et l'asynchronisme reparaissent.

*L'accélération* de cette division a pour conséquence la pluripolarité (de degré plus élevé qu'il n'est prévu), la multiplication de cytasters libérés dans le cytoplasme, enfin elle entraîne parfois l'apparition dans les œufs traités d'un nombre de noyaux supérieur à la normale (dans les œufs plasmodiaux il y a plus de noyaux que dans les œufs témoins, normalement clivés). On observe des faits analogues dans l'action interrompue du phénol [4].

*L'asynchronisme* et donc *l'asymétrie* de cette division est la conséquence des conditions de formation du « néo-centriole » aux dépens du centriole primitif et perpendiculairement à lui, fait observé au microscope optique (A. Schreiner et K. Schreiner) [5] comme au microscope électronique (de Harven et Bernhard) [6]. Normalement la poussée de fibrillogenèse qui commence semble empêcher la fragmentation du centriole en multiples petits centres et favoriser au contraire la croissance ordonnée du néocentriole jusqu'à sa taille définitive. L'inhibition de la fibrillogenèse par le phényluréthane ou par d'autres antimitotiques favorise au contraire la fragmentation de l'appareil centriolaire, qui se forme peut-être aux dépens des « massules » péricentriolaires, d'où l'apparition de multiples petits centres; mais en même temps persistent les deux gros centres originels, pourvus de centrosphères de volume presque normal.

L'antagonisme entre la formation des fibrilles et la reduplication des centrioles peut être interprété comme dû à ce que les deux phénomènes utilisent normalement la même source d'énergie et le même matériel, qui sert à former les tubules de 200 Å, constituant les asters et le fuseau, ou les tubules de même dimension, qui constituent le cylindre centriolaire.

3. *Dissociation entre les asters et les noyaux ou les fuseaux.* — La dissociation entre les asters et *les fuseaux* n'a été observée que dans l'action des dérivés de la colchicine [7]. Avec le phényluréthane les asters se séparent *des noyaux* dans deux conditions :

*a.* Quand ils se multiplient autour d'un noyau télophasique (1$^{re}$ expérience citée); dans ce cas l'ascension du noyau vers le pôle animal est due à sa faible densité et se produit pendant le traitement, les multiples asters se reforment pendant la phase de restauration au-dessous et en arrière de lui dans une collerette d'hyaloplasme que le noyau a soulevé en coupole. Ici *le noyau est plus superficiel que les asters.*

*b.* Quand un traitement de 15 mn est suivi d'une longue remise à l'eau (1 h), les centrosphères et leurs petits asters se repoussent alors mutuellement. C'est une propriété particulière des centrioles, *tout à fait indépendante de l'expansion astériennes et de la croissance du fuseau.* Dans ce deuxième cas *les asters sont plus superficiels que le noyau.*

4. *Dissociation entre l'appareil achromatique et les chromosomes.* — Les « *cinèses achromosomiques* » bipolaires ou « *cinèses à vide* » de Weber apparaissent quelquefois après une action de 2 h du phényluréthane et une très longue période de remise à l'eau (19 à 24 h), généralement dans des blastulas irrégulières. Elles sont dues à la réassociation secondaire de cytasters : le fuseau ne s'y forme pas à cause de l'insuffisance des éléments d'origine nucléaire, qui contribuent normalement à sa formation.

(1) P. Sentein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3130; 253, 1961, p. 547 et 709; *C. R. Assoc. Anat.*, 47e Réunion, 1961, Naples.

(2) H. Lettré, *Scientia*, 50, 1956, p. 1; *Forschungen u. Fortschritte*, 35, 1961, p. 39.

(3) P. Sentein, *C. R. Soc. Biol.*, 1961 (sous presse); *Z. Zellforsch.*, 1962 (sous presse).

(4) P. Sentein, *Acta Anatom.*, 34, 1958, p. 201.

(5) A. Schreiner et K. Schreiner, *Arch. Biol.*, 21, 1905, p. 315.

(6) E. de Harven et W. Bernhard, *Z. Zellforsch.*, 45, 1956, p. 378.

(7) P. Sentein, *Pathol. et Biol.*, 9, 1961, p. 445.

(*Laboratoire d'histologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

CYTOLOGIE. — *Étude de la formule chromosomique de l'Isopode Asellote* Jaera marina posthirsuta *Forsman*. Note (*) de M. **Pierre Lécher**, présentée par M. Louis Fage.

Chez *Jaera marina posthirsuta*, les figures méiotiques montrent uniformément dix bivalents; le trivalent sexuel, qui existe chez les ♀♀ de toutes les autres espèces de *Jaera marina*, fait défaut. Il ne semble exister aucun polymorphisme chromosomique chez cette espèce américaine.

Ce travail, ainsi que l'ensemble des études dont il fait partie, s'inscrit dans la ligne des recherches entreprises en 1954 par Staiger et Bocquet sur les chromosomes de quelques *Janiridæ* et notamment des espèces de la super-espèce *Jaera marina* (1).

La présente étude cytologique a porté sur un échantillon d'une population de *J. m. posthirsuta* provenant de Newport (côte Est d'Amérique du Nord), adressé en 1959 par Staiger à C. Bocquet, et maintenu depuis en élevage au Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen; elle m'a permis de confirmer pleinement de de compléter des observations préliminaires, non publiées, effectuées par Staiger sur les chromosomes de l'espèce américaine de *Jaera marina.*

Je rappellerai seulement que cette espèce *posthirsuta* se caractérise morphologiquement, entre toutes les espèces de *Jaera marina*, par la présence, chez les ♂♂, de nombreuses soies recourbées au bord interne des ischio-, méro-, et carpopodite des deux paires postérieures de péréiopodes (2), (3).

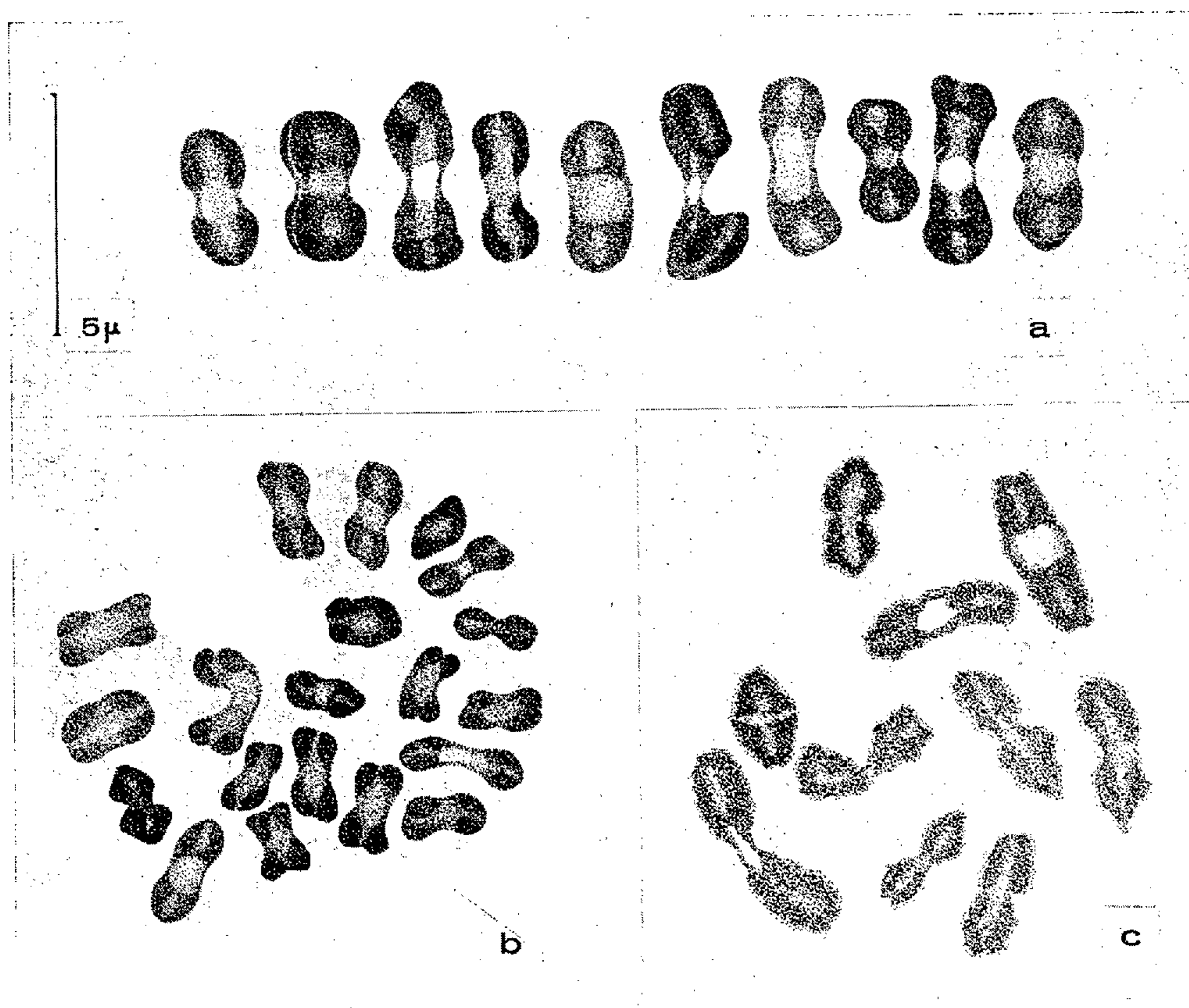
Les analyses chromosomiques ont été faites sur les éléments des lignées ovogénétique et spermatogénétique, les gonades ayant été fixées au mélange alcool absolu-acide acétique. La méthode des écrasements et la coloration à l'orcéine acétique se sont avérées les plus satisfaisantes.

*Étude de la formule chromosomique* ♀. — Les chromosomes des *J. m. posthirsuta* ♀♀ ont été étudiés lors de la métaphase méiotique qui survient régulièrement dans les ovocytes, à la fin des quelques heures séparant la demi-mue antérieure et la ponte de la demi-mue postérieure (*fig. a*).

Les métaphases méiotiques montrent toujours dix bivalents, et il n'existe aucun trivalent, ni sexuel, ni somatique; ceci autorise à considérer que le nombre haploïde de l'espèce est égal à 10. Toutes les ♀♀ étudiées ont présenté la même garniture chromosomique. Il ne semble donc pas qu'il existe, chez les *posthirsuta*, de polymorphisme chromosomique, contrairement à ce qui a été observé chez *J. m. albifrons* et *J. m. forsmani* par exemple.

Certains éléments de la garniture chromosomique sont métacentriques; d'autres sont acrocentriques; mais il est difficile de préciser le nombre

exact des uns et des autres, les centromères n'étant pas visibles. Toutefois, dans toutes les préparations étudiées, j'ai toujours pu repérer au moins quatre bivalents montrant chacun deux chromosomes à deux grands bras et se caractérisant par leur affinité particulière pour le colorant employé. L'un de ces bivalents se présente sous forme d'anneau, chacun des chromosomes qui le composent montrant un chiasma à chacune de ses extrémités : il s'agit d'un élément dichiasmatique formé de deux




Chromosomes de *Jaera marina posthirsuta* Forsman.
*a* : ♀, métaphase méiotique : 10 bivalents; *b* : ♂, métaphase spermatogoniale, 20 chromosomes; *c* : ♂, figure de diacinèse, 10 bivalents.

chromosomes métacentriques. D'autres chromosomes métacentriques constituent les trois autres bivalents particulièrement colorables; ils ne forment jamais qu'un seul chiasma et montrent un bras libre.

Le nombre total des grands bras chromosomiques ne peut être fixé définitivement pour *posthirsuta*, mais il est au moins égal à 14.

*Étude de la formule chromosomique* ♂. — L'observation des stades de division au cours de la spermatogénèse prouve que le nombre haploïde est également de dix chez les ♂♂. Là aussi, il est très difficile de dénombrer les éléments acrocentriques et métacentriques, mais il n'existe sûrement

pas de chromosome sexuel cytologiquement repérable. En outre, les chromosomes de la lignée mâle ont une taille légèrement inférieure à ceux de la lignée femelle.

La particularité la plus remarquable de la garniture chromosomique des *J. m. posthirsuta* réside dans l'absence de trivalent sexuel chez les ♀♀, trivalent qui a été observé chez toutes les ♀♀ des cinq autres espèces de *Jaera marina* et qui conditionne, chez celles-ci, l'hétérogamétie du sexe femelle [4].

(*) Séance du 8 janvier 1962.
[1] Staiger et Bocquet, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 90, 1956, p. 1-32.
[2] Bocquet, *Arch. Zool. Exp.*, 90, 1953, p. 187-450.
[3] Forsman, *Zool. Bid. f. Uppsala*, 27, 1949, p. 451-463.
[4] Staiger et Bocquet, *Experientia*, 10, 1954, p. 64-66.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence des bactéries dans l'action des sulfamides et de l'acide paraaminobenzoïque sur la glycémie du Rat.* Note (*) de M. **Daniel Zagury**, Mme **Andrée Desplaces**, MM. **Edmond Sacquet** et **Jean Ghatta**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Afin de préciser l'intervention d'un facteur microbien dans l'action sur la glycémie, des sulfamides et de leur homologue chimique : le PAB (acide paraaminobenzoïque), facteur de croissance microbien, on a étudié comparativement la glycémie chez le Rat normal et le Rat sans bactéries, après administration de ces substances.

Les sulfamides hypoglycémiants ont une action analogue chez ces deux catégories d'animaux, en effet le 2259 RP (*p*-aminobenzène sulfamido-2 tertiobutyl-5 thia-1 diazyl-3.4) administré par sondage gastrique à la dose de 150 mg/kg détermine après 1 h 30 mn une hypoglycémie de l'ordre de 30 % chez le Rat normal et chez le Rat sans bactéries (tableau I) :

Tableau I.

| Animaux. | Glycémies initiales ($\overline{G} \pm \sigma\overline{G}$). | Homogénéité des glycémies. *t.* | *dl.* | P. | Δ-glycémies (Ap-Av) exprimé en pour 100 ($\overline{M} \pm \sigma\overline{M}$). | Homogénéité des Δ-glycémies. *t.* | *dl.* | P. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Normaux......... | 80,00 ± 2,34 | 1,718 | 8 | > 0,10 | − 32,42 ± 5,63 | 0,078 | 8 | – |
| Sans bactéries .... | 91,25 ± 6,12 | | | | − 31,61 ± 8,81 | | | |

G ± G, glycémies moyennes en milligrammes pour 100 ml avant administration du produit, valeurs moyennes ± erreur type.
*t*, calculé entre conventionnels du germ-free.

Un facteur microbien ne semble donc pas lié directement au mécanisme d'action hypoglycémiante des sulfamides comme le suggère Young (4).

Les sulfamides bactériostatiques qui ne sont pas hypoglycémiants chez l'animal normal ne le sont pas non plus chez l'animal sans bactéries; en effet, le soludagénan administré par sondage gastrique à la dose de 150 mg/kg chez l'animal libre de bactéries, détermine après 1 h 30 mn, une très légère hyperglycémie (vraisemblablement sans signification physiologique), la flore bactérienne ne semble donc pas responsable de l'absence d'action hypoglycémiante de ces produits.

L'étude de la glycémie après administration du PAB est plus complexe.

— Chez le Rat normal, des doses de l'ordre de 3 g/kg provoquent une hyperglycémie voisine de 50 %. Ces résultats ont déjà été indiqués par Zagury et Ghata (5). Cette dose étant trois fois inférieure à la $DL_{50}$ qui est égale à 10 g/kg [Farris (1)] et l'action hyperglycémiante persistant chez l'animal surrénalectomisé (tableau II), l'hyperglycémie observée semble bien être due au produit et non d'origine toxique.

TABLEAU II.

| Lots. | Δ-glycémies (Ap-Av) exprimé en pour 100 ($\overline{M} \pm \sigma\overline{M}$). | Homogénéité des Δ. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | t. | dl. | P. |
| I................ | 53,42 ± 9,98 | – | – | – |
| II................ | 11,48 ± 2,62 | 3,536 | 12 | < 0,01 |
| III................ | 36,08 ± 7,82 | 1,286 | 10 | > 0,20 |

I, animaux normaux ayant reçu 3 g de PAB/kg;
II, » » » » de l'eau distillée;
III, » » surrénalectomisés ayant reçu 3 g de PAB/kg.
$t$, calculé entre I et II et entre I et III teste l'homogénéité des hyperglycémies obtenues dans différents lots.

Si l'on administre des doses plus faibles (1,50 g/kg) on obtient des résultats très hétérogènes, tantôt une hyperglycémie de l'ordre de 30 %, tantôt une hypoglycémie de l'ordre de 30 %.

— Chez le Rat sans bactéries, 1,50 g/kg de PAB détermine toujours une hypoglycémie de l'ordre de 30 % (tableau III).

TABLEAU III.

| Expériences. | Δ-glycémies (Ap-Av) exprimé en pour 100 ($\overline{M} \pm \sigma\overline{M}$). | Homogénéité des abaissements de glycémie. | | | | Δ-glycémies (Ap-Av) (*) exprimé en pour 100 ($\overline{M} \pm \sigma\overline{M}$). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | F. | $n_1$. | $n_2$. | P. | |
| I........ | −37,81 ± 6,29 | | | | | |
| II........ | −18,90 ± 6,27 | 1,903 | 3 | 10 | > 0,10 | −28,85 ± 3,08 |
| III........ | −28,61 ± 4,15 | | | | | |
| IV........ | −27,18 ± 5,44 | | | | | |

I, II, III, IV : quatre expériences effectuées à deux semaines d'intervalle sur un lot de quatre rats chaque fois.

$\overline{M} \pm \sigma\overline{M}$, valeurs moyennes ± erreur type.

(*) Moyenne calculée sur les quatre expériences.

— Si l'on réinfecte les Rats sans bactéries par des selles de Rats contaminés, on observe les mêmes résultats que chez le Rat normal.

De cette étude, il ressort qu'un facteur microbien doit masquer l'action directement hypoglycémiante du PAB, action qu'on peut d'ailleurs rapprocher de l'action hypoglycémiante de l'acide benzoïque, salicylique ou de certains sulfamides [Malher (3)], tous ces corps ayant un noyau benzoïque commun.

L'étude cytologique des îlots de Langerhans montre d'ailleurs que le PAB détermine une dégranulation des cellules B chez l'animal sans bactéries semblable à celle produite par les sulfamides hypoglycémiants chez l'animal normal et décrite par Loubatières (2).

Cette différence de comportement de ces deux catégories d'animaux (avec et sans bactéries) pourrait s'expliquer par des différences de métabolisme; on sait, en effet, que chez l'animal sans bactéries, le taux de cholestérol est différent et les animaux sans bactéries utilisés dans cette expé-

rience avaient des glandes surrénales très développées; le fait que les animaux réinfectés quelques jours auparavant réagissent comme les animaux normaux, élimine cette hypothèse. Il semble plutôt s'agir « d'un facteur microbien hyperglycémiant »; on connaît, en effet, le rôle de certaines bactéries intestinales dans le métabolisme hydrocarboné; s'il en est ainsi le comportement des rats sans germes pathogènes, semblable à celui des Rats normaux, montre que ce facteur est dû à la flore saprophyte du tube digestif.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) Farris et Griffith, *The Rat in Laboratory investigation*, 1 vol. 320 pages 1949.

(2) Loubatières, *Presse médicale*, 28 août 1960.

(3) Malher, *British med. Bull.*, 16 (3), p. 250-254, 1960.

(4) Young, *British med. Journ.*, n° 4990, 1956, p. 431-432.

(5) Zagury et Ghata, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2010.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
*Centre d'Élevage des petits animaux de Laboratoire du C.N.R.S.,*
*Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *L'ablation du diencéphale empêche la métamorphose chez le Têtard du Crapaud accoucheur.* Alytes obstetricans (*Laur*). Note (*) de M. **Christian Rémy**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les opérés conservent leur pituitaire intacte, un bon nombre s'alimentent; leur évolution morphologique est bloquée au stade atteint lors de l'opération. Par administration de thyroxine ou de thyréostimuline, ils se métamorphosent aussi vite que les non opérés traités de même. La pituitaire semble manquer d'excitations élaborées ou passant par le diencéphale.

Des arguments récents suggèrent que l'hypothalamus ou son équivalent diencéphalique régit, chez les Amphibiens comme chez les Vertébrés supérieurs ([1]), ([2]) le fonctionnement de la pituitaire en particulier chez *Alytes* ([3]), chez *Rana pipiens* ([4]), chez *Amblystoma* ([5]).

A l'aide d'une technique convenable, nous avons pu réaliser l'ablation totale du diencéphale en laissant en place et sans lésion, l'hypophyse grâce à une disposition topographique favorable.

Un premier lot expérimental a porté sur 15 têtards de stade D (genou des pattes postérieures visible). L'opération, pratiquée fin août et début septembre, fut très bien supportée, les opérés nageaient et s'alimentaient au bout de quelques jours mais ils ne dépassèrent pas le stade atteint lors de l'opération. Ils ont survécu respectivement 23 jours (1), 47 jours (4), 60 à 65 jours (4), 70 à 75 jours (4), enfin deux vivent encore à l'heure actuelle au 95e jour post-opératoire. Les témoins se sont tous métamorphosés au plus tard 30 jours après la date de l'opération des autres.

Un deuxième lot a été opéré début novembre au même stade D. Cinq opérés et cinq témoins ont été soumis à des injections hebdomadaires de thyréostimuline (0,4 unité R. Parkes). Opérés et témoins se sont tous métamorphosés dans les 26 jours suivant la première injection. Or les têtards n'ayant pas dépassé le stade D en novembre ne se métamorphosent normalement qu'au mois d'avril suivant. Le traitement par la thyréostimuline a donc eu le même effet accélérateur sur la métamorphose chez les opérés et chez les témoins.

Un troisième lot de têtards plus jeunes (stade $B_1$ : bourgeons des pattes postérieures rudimentaires) fut opéré au début septembre. La mortalité opératoire fut élevée : les sujets ayant résisté ne se sont pas alimentés et sont morts de 8 à 50 jours après l'opération sans dépasser le stade $B_1$ déjà acquis. Un certain nombre ont été soumis, ainsi que des témoins, au traitement thyroxinien classique (1/20 000 000). Bien que ne s'étant pas alimentés et étant morts relativement plus vite que les non thyroxinés, les opérés ont tous, et dans les mêmes délais que les thyroxinés non opérés, présenté des signes de prométamorphose, atteignant en deux semaines les stades C et D. Ce n'était donc pas l'inanition qui avait empêché la métamorphose

des premiers sujets de stade $B_1$, mais plus probablement l'inactivité forcée de leur thyroïde privée de son entraînement habituel.

Les vérifications histologiques ont montré que la pituitaire était restée intacte et que l'ablation du diencéphale avait été complète dans tous les cas. Les incitations diencéphaliques ont donc sûrement manqué à nos têtards. Les expériences complémentaires utilisant la thyréostimuline ou la thyroxine montrent bien que les têtards opérés sont cependant parfaitement capables de se métamorphoser, même ceux qui ne se sont pas alimentés.

Le déficit nerveux n'affecte donc pas la sensibilité des tissus et leur possibilité de se métamorphoser.

Dans les recherches antérieures des auteurs américains, la section du pédoncule pituitaire s'est révélée parfois insuffisante à entraîner l'inhibition de la métamorphose; les échecs étaient attribués à l'établissement de relations vasculaires détournées post-opératoires entre diencéphale et pituitaire. Nos résultats apportent la démonstration qu'après ablation du diencéphale, la pituitaire ne peut agir sur la métamorphose et nous obtenons un blocage morphologique complet et constant.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) B. SCHARRER et B. SCHARRER, *Recent Progress in Hormone research*, Acad. Press, New York, 1954.

(2) J. BENOÎT et I. ASSENMACHER, *J. Physiol.*, Paris, 47, 1955, p. 427-567.

(3) J.-J. BOUNHIOL, P. DISCLOS et G. et J. FAURE, *C. R. Congrès de l'A. F. A. S.*, Périgueux, 1957.

(4) W. ETKIN et R. LEHRER, *Endocrinology*, 67, 1960, p. 457-466.

(5) W. ETKIN et W. SUSSMANN, *Gen. and Comparative Endocrinology*, 1, 1961, p. 70-79.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Bordeaux.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de la thyroxine et de la cortisone sur les grains de sécrétion, les acides nucléiques et les activités amylolytique et protéolytique du pancréas chez le jeune rat.* Note (*) de M. **Antonio Sesso**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons étudié l'effet de hautes doses de thyroxine et d'acétate de cortisone sur la teneur en acides nucléiques, en phosphore ribonucléique (RNAP) et désoxyribonucléique (DNAP), et sur l'activité de l'amylase et de la protéase activable par la trypsine (TAPase) dans les homogénats de pancréas de jeunes rats. En outre, a été effectuée l'étude cytologique de la glande. Comme l'activité secrétoire du pancréas d'animaux de nichées diverses peut varier appréciablement (observations inédites), l'expérience a été planifiée de façon à permettre l'élimination de cette source de variation, par l'analyse de variance. Les méthodes biochimiques employées se trouvent décrites ailleurs ([1]). Les résultats sont présentés dans le Tableau suivant.

Dans nos expériences, les poids moyens du pancréas des animaux traités par la cortisone, et beaucoup plus encore ceux des animaux traités par la thyroxine, se révèlent fortement augmentés par rapport à celui des témoins (*voir* ligne 3 du tableau), et cela bien que le gain de poids du corps ait été moindre (ligne 4 du tableau). Cette augmentation doit être attribuée en grande partie à une prolifération cellulaire, comme l'indiquent les valeurs de DNAP total (ligne 9). D'autre part, l'examen cytologique, confirmant des observations antérieures ([2]), ([3]), montre chez les animaux traités par la cortisone une augmentation considérable du nombre de grains de secrétion, tandis que les animaux traités par la thyroxine montrent seulement une augmentation modérée. En accord avec ces faits, le dosage chimique montre chez les animaux traités par la cortisone une augmentation considérable des enzymes digestives (amylase et TAPase), tandis que chez les animaux traités par la thyroxine, on n'observe tout au plus qu'une augmentation modérée de l'amylase, sans augmentation significative de la TAPase.

A l'examen cytologique, une accumulation appréciable de substance basophile dans le cytoplasme basal est immédiatement évidente chez les animaux traités par thyroxine. Chez les animaux traités par la cortisone, il est difficile d'évaluer correctement la teneur en substance basophile, à cause de l'augmentation accentuée de la taille des cellules. Cependant, le dosage chimique montre chez tous les animaux traités une augmentation de la quantité de RNAP par cellule, plus grande après administration de thyroxine qu'après celle de la cortisone (*voir* les valeurs du RNAP/100 mg de poids frais, et du rapport RNAP/DNAP, lignes 6 et 8 du tableau).

TABLEAU I.

*Jeunes rats* (9 jours) *traités par la dl-thyroxine* (500 μg/100 g/jour) *et par l'acétate de cortisone* (2 500 μg/100 g/jour) *pendant* 6 *jours. Témoins traités par des volumes correspondants de sérum physiologique*

| | Témoins (*a*). | Traités par thyroxine. (*b*). | Traités par cortisone (*c*). | Différences entre les groupes *a*, *b* et *c* (*). |
|---|---|---|---|---|
| Nombre d'animaux | 8 | 8 | 8 | – |
| 1. Poids corporel initial (g) | 13,6 ± 0,46 | 13,6 ± 0,46 | 13,7 ± 0,46 | – |
| 2. Poids corporel final (g) | 21,5 ± 0,68 | 19,0 ± 0,68 | 17,1 ± 0,68 | *a-b* : $P < 0,05$; *a-c* : $P < 0,01$; *b-c* : $P > 0,05$ |
| 3. Poids du pancréas (mg) | 40 ± 4,0 | 90 ± 4,0 | 63 ± 4,0 | *a-b* : $P < 0,01$; *a-c* : $P < 0,01$; *b-c* : $P < 0,01$ |
| 4. Activité amylolytique (mg d'amidon hydrolysés/100 mg de poids frais de pancréas) | 372 (**) | 670 | 1 250 | *a-b* : $P < 0,05$; *a-c* : $P < 0,01$; *b-c* : $P < 0,05$ |
| 5. Activité protéolytique (μg d'équivalents de trypsine/100 mg de poids frais de pancréas | 1 154 (**) | 1 795 | 7 880 | *a-b* : $P > 0,05$; *a-c* : $P < 0,01$; *b-c* : $P < 0,01$ |
| 6. μg de RNAP/100 mg de poids frais de pancréas | 86,0 ± 2,82 | 130,0 ± 2,82 | 114,5 ± 2,82 | *a-b* : $P < 0,01$; *a-c* : $P < 0,01$; *b-c* : $P < 0,01$ |
| 7. μg de DNAP/100 mg de poids frais de pancréas | 60,4 ± 1,33 | 61,4 ± 1,33 | 59,4 ± 1,33 | *a-b* : $P > 0,05$; *a-c* : $P > 0,05$; *b-c* : $P > 0,05$ |
| 8. RNAP/DNAP | 1,43 | 2,13 | 1,93 | – |
| 9. DNAP total (μg) | 24,2 ± 2,41 | 54,7 ± 2,41 | 37,0 ± 2,41 | *a-b* : $P < 0,01$; *a-c* : $P < 0,01$; *b-c* : $P < 0,01$ |

(*) Tests de signification obtenus à partir d'analyses de variance.
(**) Analyse de variance effectuée après transformation logarithmique des données originales.

Nos résultats indiquent que de hautes doses de cortisone et de thyroxine présentent, dans la plupart de leurs effets sur le pancréas du jeune rat, des différences essentiellement quantitatives. Il semble que la thyroxine stimule de façon appréciable la multiplication cellulaire et l'accumulation de l'acide ribonucléique dans le cytoplasme; elle ne provoque qu'une accumulation modérée d'enzymes digestives. Au contraire, la cortisone cause surtout une remarquable accumulation d'enzymes dans le cytoplasme des cellules acineuses.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) A. SESSO et V. VALERI, 274, 1962, p. 345, *Pflüger's Arch. Ges. Physiol.*

(2) A. SESSO, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1832.

(3) A. SESSO et L. G. OLIVERIO, *Acta. Physiol. Latino Americana*, 9, 1959, p. 13.

(*Département de Morphologie, Faculté de Médecine, Ribeirao Prêto, Brésil.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Abaissement du pouvoir osmotique des urines du Rat par l'hypothyroïdisme chronique.* Note (*) de MM. **Frédéric Stéphan, Henri Jahn, Philippe Reville** et M^lle **Marguerite Urban**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat l'hypothyroïdisme chronique entraîne un abaissement du pouvoir osmotique des urines, une élévation notable du volume urinaire quotidien, et une perturbation particulière de l'excrétion de l'urée.

Dans des Communications précédentes nous avons montré que l'hypothyroïdisme chronique détermine chez le Rat une tubulopathie dégénérative du rein ([1]) et des troubles du fonctionnement rénal ([2]). Ces expériences nous ont amenés à étudier l'action de l'hypothyroïdisme sur le pouvoir osmotique des urines. Dans le présent travail nous avons comparé la concentration urinaire de six rats ♀ adultes normaux et de six rats ♀ adultes traités depuis 10 mois par le propylthiouracile. Les animaux étaient placés dans des cages individuelles à métabolisme. Tous recevaient une même alimentation. Ils avaient libre accès à de l'eau ou à des solutions isotoniques qui changeaient tous les quatre jours selon la succession indiquée sur la figure.

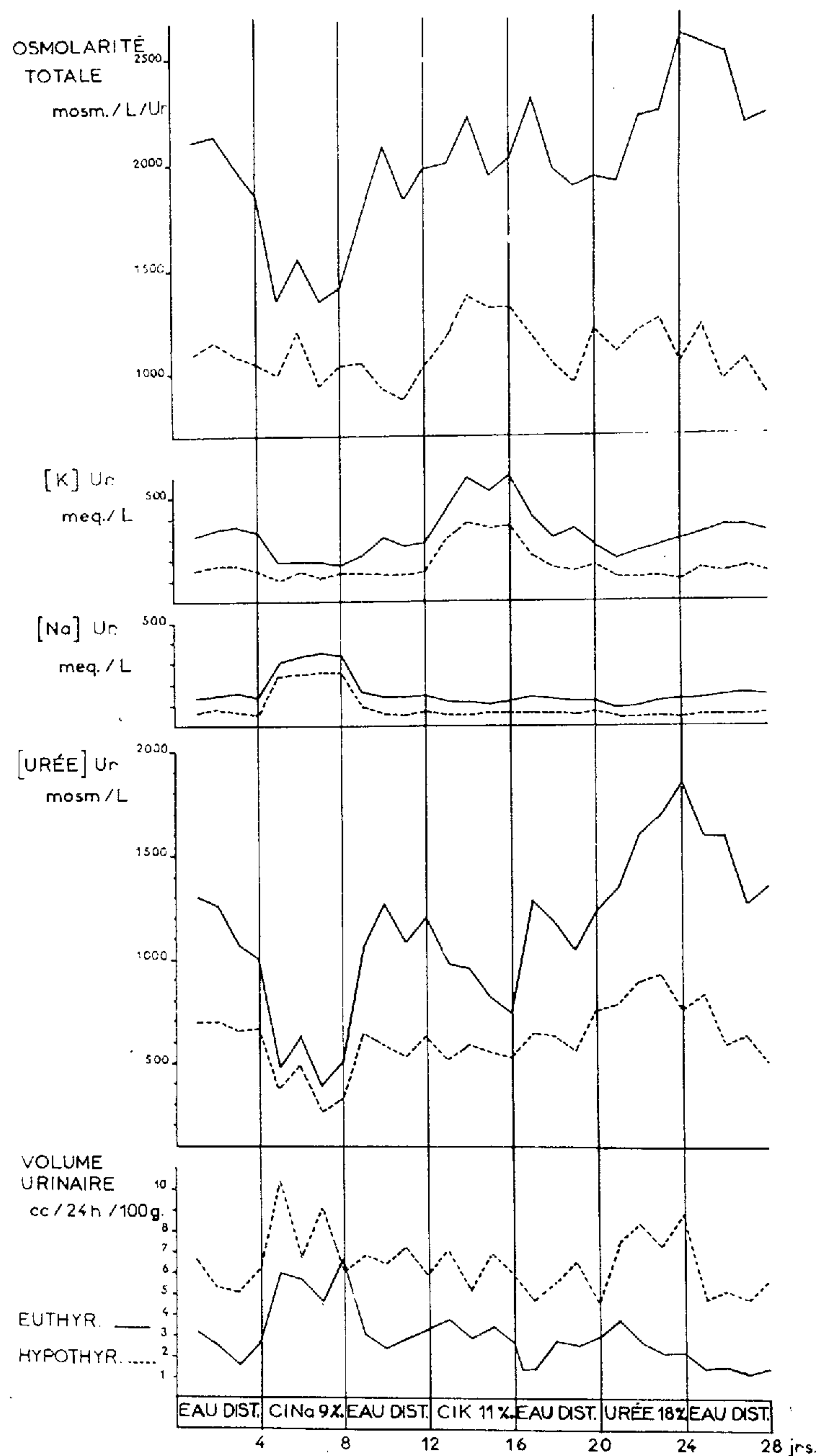
Nous avons dosé le sodium et le potassium urinaire avec un photomètre à flamme, l'urée avec l'autoanalyseur « Technicon ». Le pouvoir osmotique des urines a été mesuré avec un cryoscope à thermistance ([3]).

Il apparaît que les rats hypothyroïdiens éliminent toujours une urine nettement moins concentrée que les témoins euthyroïdiens. Cette chute du pouvoir osmotique des urines s'accompagne d'une élévation notable du volume urinaire des rats hypothyroïdiens par rapport à celui des témoins euthyroïdiens. De ce fait les quantités de sodium éliminées en 24 h sont égales dans les deux groupes, les débits uréiques et potassiques des rats hypothyroïdiens sont égaux et souvent supérieurs à ceux des rats euthyroïdiens. La diminution de la concentration urinaire observée chez le Rat hypothyroïdien ne saurait donc s'expliquer par une baisse du débit des substances dissoutes.

En comparant les effets des diverses boissons consommées sur le pouvoir osmotique et la composition des urines on trouve aussi des différences notables entre les animaux hypothyroïdiens et les témoins.

Quand les animaux boivent la solution de chlorure de sodium nous observons dans les deux groupes une élévation du débit et de la concentration de sodium; mais le pouvoir osmotique s'abaisse fortement chez les rats normaux par suite d'une chute notable de la concentration uréique et d'une chute modérée de la concentration du potassium. Chez les rats hypothyroïdiens, par contre, le pouvoir osmotique ne varie pratiquement pas car la concentration de l'urée baisse peu, celle du potassium ne varie pas.

Avec la consommation de la solution de chlorure de potassium nous assistons chez tous les animaux à une élévation du débit et de la concentration du potassium; chez les rats normaux le pouvoir osmotique ne




subit que des fluctuations aléatoires car la concentration uréique baisse et celle du sodium est inchangée. Chez les rats hypothyroïdiens le pouvoir osmotique s'élève modérément car les concentrations d'urée et de sodium n'ont pas varié.

Ce sont les expériences faites avec la solution d'urée qui montrent les différences les plus frappantes entre rats normaux et rats hypothyroïdiens : chez les premiers nous assistons à une forte élévation de l'osmolarité totale et de la concentration uréique sans changement appréciable de la concentration du sodium et du potassium, le volume urinaire n'a guère varié. Chez les rats hypothyroïdiens, l'élévation de l'osmolarité totale est discutable, la concentration uréique s'élève discrètement, celle du sodium et du potassium ne change pas; de ce fait les rats hypothyroïdiens doivent augmenter leur volume urinaire pour éliminer la charge uréique. Cette modalité de l'excrétion uréique observée chez les rats normaux, se rapproche d'un fait connu depuis 1934 par les travaux de Gamble et collaborateurs (4) et réétudié depuis lors (5), (6) : l'excrétion d'une charge uréique détermine une augmentation du pouvoir osmotique des urines réalisant ainsi une économie d'eau. D'après nos expériences le rat hypothyroïdien semble avoir perdu cette capacité.

Il est vraisemblable que l'hypothyroïdisme perturbe le système de contre-courant qui assure la concentration des urines (7), (8), (9). Mais en plus l'insuffisance thyroïdienne modifie les rapports des concentrations partielles des diverses substances dissoutes. La thyroïde agit tout particulièrement sur la concentration de l'urée urinaire : l'excrétion de l'urée nécessite une élévation du volume urinaire chez le Rat hypothyroïdien. Le mécanisme intime de ces troubles fonctionnels est encore obscur, il doit être en relation avec les altérations morphologiques de l'appareil tubulaire déjà rapportées (1).

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) F. STEPHAN, H. JAHN et P. REVILLE, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 904.

(2) F. STEPHAN, H. JAHN, P. REVILLE et M. URBAN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1389.

(3) M. François Morel nous a donné des conseils précieux pour la construction de l'osmomètre.

(4) J. L. GAMBLE, C. F. MAC KHANN, A. M. BUTLER et E. TUTHILL, *Amer. J. Physiol.*, 109, 1934, p. 139.

(5) J. D. CRAWFORD, A. P. DOYLE et J. H. PROBST, *Amer. J. Physiol.*, 196, 1959, p. 545.

(6) G. A. BRAY et A. S. PRESTON, *J. Clin. Invest.*, 40, 1961, p. 1952.

(7) H. WIRZ *in* C. P. STEWART et TH. STRENGERS, *Water and electrolyte metabolism*, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 100.

(8) K. J. ULLRICH, K. KRAMER et J. W. BOYLAN, *Progress in cardiovascular diseases*, 3, 1961, p. 395.

(9) F. MOREL et M. GUINNEBAULT, *J. Physiol.* (Paris), 53, 1961, p. 75.

(*Chaire de Pathologie générale et expérimentale* et *Laboratoire de la Clinique médicale B*, *Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Structures et mécanismes liés à l'autotomie chez les Phasmes. L'appareil déclencheur.* Note (*) de M. **Bernard Possompès**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Phasmes, un dispositif constitué par deux languettes cuticulaires issues respectivement du trochanter et du fémur et associées par des fibres musculaires joue le rôle d'appareil déclencheur de l'amputation autotomique.

Chez les quatre espèces de Phasmes citées dans la Note précédente [1], le niveau d'autotomie dessine, sur la presque totalité du pourtour de la patte, une ligne continue, approximativement circulaire. Mais, dans la région médio-dorsale de l'appendice, son trajet marque une inflexion délimitant une avancée du trochanter logée dans une encoche complémentaire du bord proximal du fémur (*fig.* 1).

Cette modification morphologique locale traduit l'existence d'un appareil complexe associant formations tégumentaires, musculaires, nerveuses et sensorielles, et qui chevauche les deux articles adjacents au niveau d'autotomie (*fig.* 2).

Le constituant cuticulaire de cet appareil est formé de deux languettes, l'une issue du trochanter et visible sur toute son étendue externe, l'autre

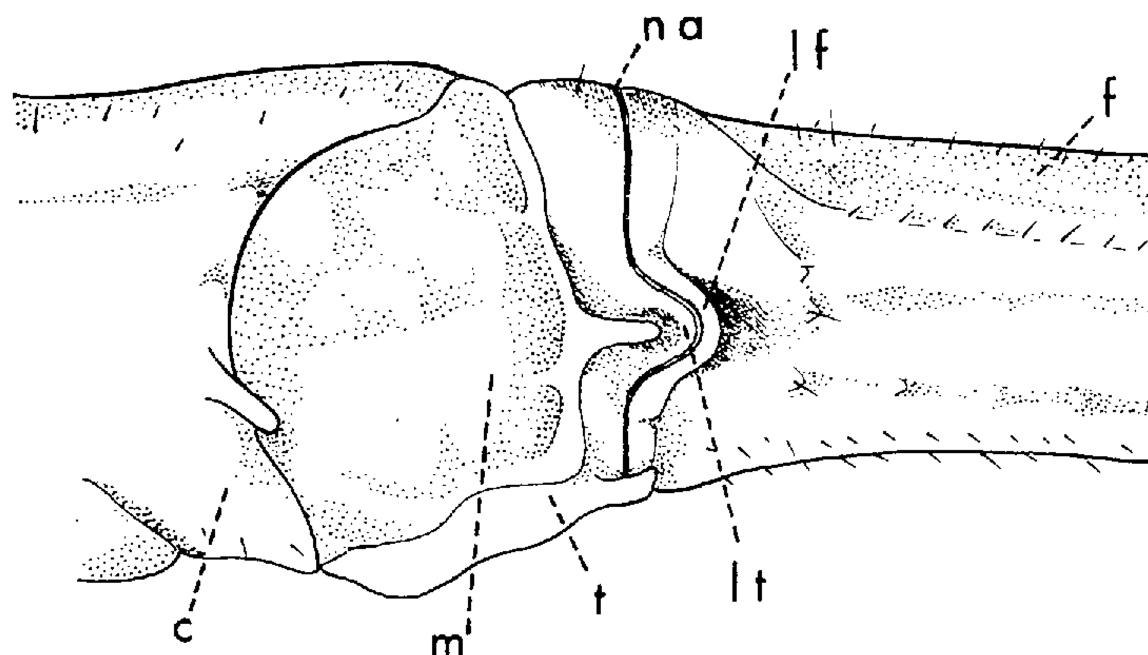



Fig. 1. — *Carausius morosus.* Vue dorsale de la base d'une patte métathoracique. *c*, coxa; *f*, fémur; *lf*, languette du fémur; *lt*, languette du trochanter; *m*, membrane articulaire; *na*, niveau d'autotomie; *t*, trochanter.

née du fémur et presque complètement recouverte par la première (*fig.* 1). Entre les bords libres de ces deux languettes s'intercale le niveau d'autotomie dont la zone cassante jaune ambré est très étroite et très étendue en profondeur (*fig.* 2). La languette fémorale, fortement concave, constitue une sorte de cuilleron émergeant en partie à l'extérieur et saillant en partie à l'intérieur de la cavité de la patte sous la forme d'une expansion essentiellement constituée d'endocuticule. Sur l'un des bords de cette

expansion s'implante un complexe musculaire, nerveux et sensoriel s'étendant sur toute la longueur du fémur et dont l'existence sera simplement signalée ici.

La surface interne de la languette trochantérienne et celle du cuilleron fémoral réalisent deux plateaux affrontés à faible distance et sur lesquels s'insèrent de courts faisceaux musculaires remarquables par la disparité des modes d'attache de leurs deux extrémités. A leur bout proximal, leurs fibres, très serrées, semblent solidement fixées, tandis qu'à leur bout

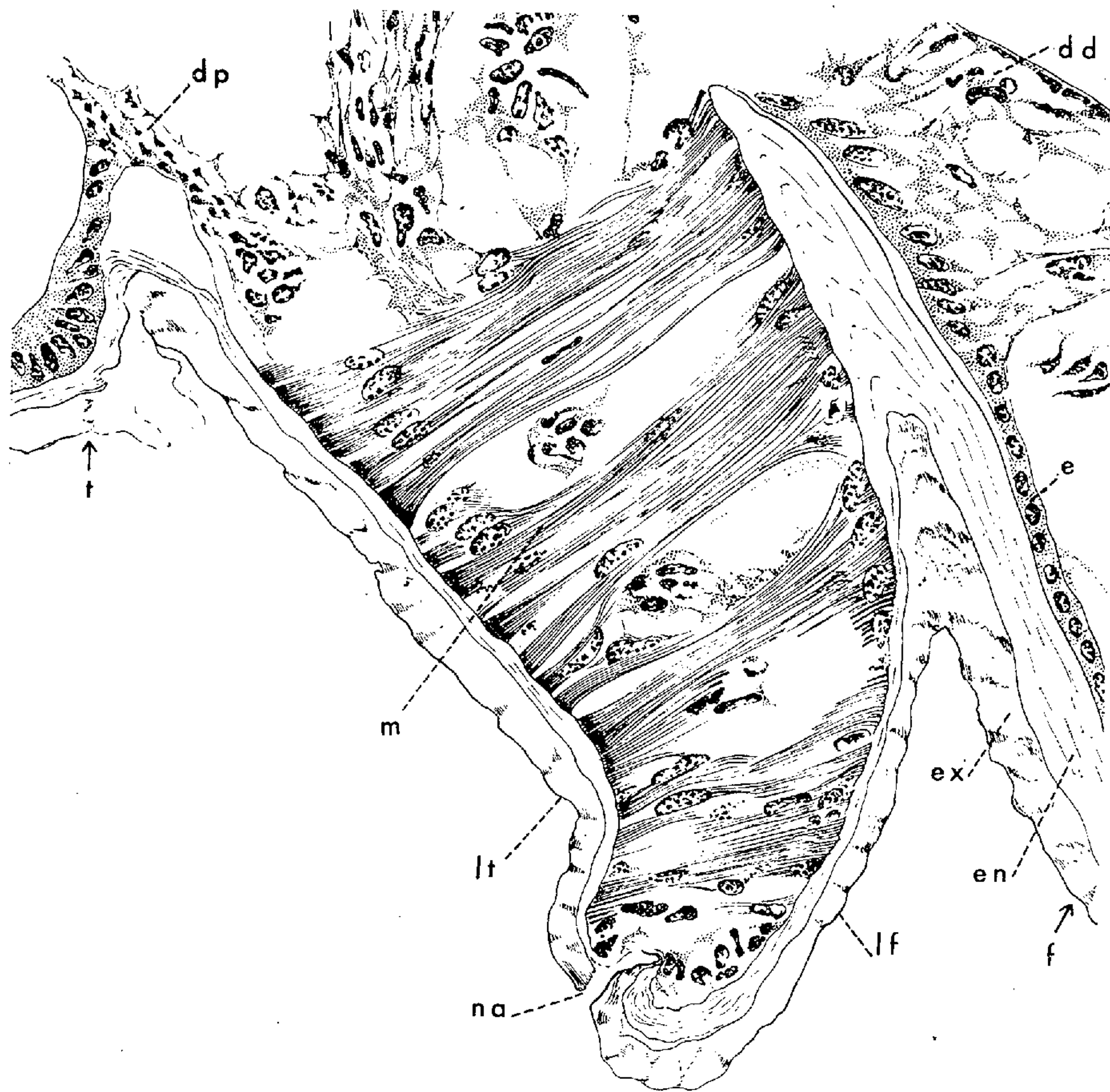



Fig. 2. — *Carausius morosus*. Coupe longitudinale de l'appareil déclencheur. *dd*, diaphragme distal; *dp*, diaphragme proximal; *e*, épiderme; *en*, endocuticule; *ex*, exocuticule; *f*, fémur; *lf*. languette du fémur; *lt*, languette du trochanter; *m*, muscles; *na*, niveau d'autotomie (zone de fracture); *t*, trochanter.

distal, divergentes et lâches, elles paraissent moins fermement assurées sur leur aire d'insertion. Il importe de noter la disposition apparemment paradoxale de ces muscles reliant des pièces squelettiques solidaires l'une de l'autre au niveau d'autotomie et de ce fait incapables de jeu l'une par rapport à l'autre. Signalons enfin que cet appareil musculaire trochantéro-fémoral reçoit un court rameau du nerf de la patte issu du ganglion segmentaire.

Sur la signification morphologique de cet appareil musculaire, il sera simplement suggéré sa possible homologie avec les muscles associés à l'articulation trochanter-fémur encore mobile et qui auraient acquis leur spécialisation actuelle corrélativement à l'ankylose des deux articles au niveau d'autotomie.

Du point de vue fonctionnel, une observation précise du déroulement de l'autotomie montre que l'excitation portée sur le fémur entraîne initialement une brusque séparation des deux languettes de l'appareil cuticulaire suivant la zone de fracture, séparation qu'accompagne un bruit sec parfois nettement audible. La cassure ainsi amorcée dans la région médio-dorsale de la patte s'étend ensuite rapidement de part et d'autre de cette région, sur toute la circonférence de la ligne d'autotomie, et sépare complètement les téguments du trochanter et du fémur.

Fait déjà connu, trachées et nerfs longitudinaux se rompent à leur tour et l'obturation de la surface de section du moignon coxo-trochantérien demeuré solidaire du corps est assurée par le diaphragme proximal jouant le rôle de membrane hémostatique (²).

Au terme de la rupture, tous les muscles de l'appareil dorsal demeurent solidaires de la languette du trochanter à laquelle ils paraissent plus fermement fixés et s'arrachent de la languette du fémur. Ainsi, leur contraction tend à rapprocher les deux languettes et elle entraîne la cassure de leur jonction rigide; elle a, en outre, pour effet la libération des fibres à leur extrémité distale.

Une section préalable de ces muscles, effectuée sous anesthésie, supprime le pouvoir d'autotomie.

On peut déduire de l'ensemble de ces faits que l'appareil constitué par les deux languettes et par leur musculature joue le rôle de déclencheur initial de l'amputation réflexe.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(¹) B. Possompès, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3089.

(²) E. Bordage, *Bull. Sc. Fr. Belg.*, 39, 1905, p. 307-454.

BIOLOGIE. — *Généralisation aux Lombriciens amphigoniques des propriétés parthénogénétiques mises en évidence chez* Eisenia fœtida *Sav.* Note (*) de M. **Francis André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'œuf d'*Eisenia fœtida*, qui se développe normalement par fécondation croisée, est doué de propriétés parthénogénétiques naturelles. Nous l'avons montré de deux façons :

1° En formant des couples d'individus unisexués femelles, chez lesquels l'appareil génital mâle a été enlevé. Les Vers après guérison s'accouplent, sans pouvoir se féconder. Dans ces conditions, les cocons déposés depuis moins de 48 h renferment plusieurs stades de développement parthénogénétique, de l'œuf vierge à la blastule contenant au maximum 18 blastomères. Ensuite les embryons dégénèrent, bien que les conditions du milieu dans lequel ils se développent soient tout à fait naturelles. La parthénogenèse est de caractère abortif (1).

2° En cultivant des ovules vierges prélevés dans les ovisacs de Vers sexuellement mûrs.

Les ovules vierges obtenus par dilacération des ovisacs sont cultivés dans une solution physiologique simple contenant 18 g pour 1000 de glucose. Cette solution isotonique aux germes permet leur développement. Les ovules émettent leurs globules polaires, se segmentent, atteignant le stade de 10 à 18 blastomères au maximum, puis ils meurent.

Bien que dans un milieu de culture aussi simple, le développement soit aberrant (les blastomères ont tendance à se séparer les uns des autres), le fait que l'œuf se segmente constitue une indication immédiate de son aptitude à la parthénogenèse. Le caractère parthénogénétique du développement est facilement contrôlable : par l'étude cytologique des ovules avant la première division de segmentation (leur cytoplasme ne contient pas de spermatozoïde), enfin par l'obtention d'embryons haploïdes. [Nous avons appliqué ces deux techniques à d'autres espèces de Vers de terre amphigoniques afin de rechercher si l'aptitude à la parthénogenèse naturelle est une propriété générale de leurs œufs. Parmi les formes diploïdes, outre *Eisenia fœtida*, nous avons étudié *Lumbricus terrestris* et *Lumbricus rubellus*, *Allolobophora caliginosa* et *Allolobophora chlorotica*, *Dendrobæna mammalis*. Nous avons encore étudié une forme tétraploïde appartenant à l'espèce *Dendrobæna subrubicunda*.

1° *Formation de couples de Vers unisexués femelles.* — Cette expérience a été beaucoup plus difficile à réaliser qu'avec *Eisenia fœtida*, car toutes les autres formes de Vers de terre sont beaucoup moins résistantes à la castration que le Ver du fumier. Cependant nous avons vérifié que les couples expérimentaux ont toujours déposé des cocons stériles après le temps d'incubation normal. D'autre part la dissection des cocons, chaque

fois qu'elle a pu être faite suffisamment tôt après leur dépôt, a révélé la présence de stades précoces de développement ou encore d'embryons en voie de dégénérescence.

2° *Culture des ovules vierges.* — C'est la technique la plus commode pour mettre en évidence les propriétés parthénogénétiques des Lombriciens. Elle ne nécessite pas d'opération compliquée et permet d'obtenir des résultats immédiats.

Pour chaque espèce étudiée nous avons déterminé la concentration en glucose de la solution physiologique destinée à assurer le développement des œufs.

Les caractéristiques des différentes solutions sont indiquées ci-dessous :

| | |
|---|---|
| *Lumbricus terrestris* | 8 ‰ |
| » *rubellus* | 8 » |
| *Allolobophora chlorotica* | 14 » |
| » *caliginosa* | 14 » |
| *Dendrobæna subrubicunda* | 13 » |
| » *mammalis* | 7 » |

*Résultats.* — Tous les ovules vierges, à quelque espèce qu'ils appartiennent, se développent parthénogénétiquement, mais interrompent leur segmentation au maximum 48 h après le début du développement. Le plus souvent ils ne dépassent pas le stade d'une dizaine de blastomères.

L'aptitude à la parthénogenèse d'*Eisenia fœtida* n'est donc pas un cas exceptionnel. La parthénogenèse naturelle, exclusivement connue jusqu'ici chez des formes polyploïdes de Vers de terre, existe chez *toutes* les formes amphigoniques indifféremment diploïdes ou polyploïdes. Mais, tandis que le développement parthénogénétique est complet chez la plupart des formes polyploïdes (quelques-unes d'entre elles sont demeurées amphigoniques), il est toujours abortif chez les formes amphigoniques. L'aptitude à la parthénogenèse naturelle présente donc des degrés, chez les Lombriciens, mais elle constitue une propriété générale et fondamentale de leurs œufs.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) F. André, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1341.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Conversion* in vitro *de l'astaxanthine en vitamine* A *par l'intestin de* Gambusia holbrooki *Grd. : mise en évidence du β-carotène transitoirement formé.* Note (*) de M. **René Grangaud**, Mlle **Renée Massonet**, Mmes **Thérèse Conquy** et **Jacqueline Ridolfo**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude de la conversion *in vitro* de l'astaxanthine en vitamine A par l'intestin de *Gambusia holbrooki* Grd. permet de mettre en évidence du β-carotène comme étape intermédiaire de la transformation.

L'expérimentation *in vivo* utilisant *Gambusia holbrooki* Grd. comme animal réactif a établi que l'astaxanthine (3.3'-dihydroxy 4.4'-dicéto-β-carotène) est une provitamine A pour les Poissons ([1]), ([2]) : la conversion des caroténoïdes oxygénés est d'ailleurs spécifiquement limitée, la xanthophylle n'étant pas utilisée ([3]). Les résultats obtenus sont reproductibles *in vitro* ([4]) ce qui permet de préciser le lieu de la conversion : l'incubation d'intestins de Gambouses en présence d'astaxanthine engendre, en effet, une néoformation de vitamine A.

De nouvelles expériences ont été entreprises pour préciser les étapes conduisant de l'astaxanthine à la vitamine A : des Gambouses, soumis au régime carencé en vitamine A, ont été sacrifiés. Les intestins, rapidement prélevés, ont été mis à incuber dans une dispersion de diacétate d'astaxanthine. Le produit de saponification a été extrait par l'éther de pétrole. La solution éthérée a été chromatographiée sur alumine et les pigments ainsi isolés ont été identifiés par spectrophotométrie.

*Protocole et résultats expérimentaux.* — Le diacétate d'astaxanthine a été préparé selon la technique antérieurement décrite ([4]). L'expérience a porté sur 244 Gambouses des deux sexes soumis au régime carencé en vitamine A ([5]). Après 24 jours de carence, il a été vérifié que la vitamine n'était plus décelable dans l'intestin. Pour cela, 120 sujets ont été sacrifiés. Les intestins prélevés ont été saponifiés pendant 20 mn à la température de 70°C dans un mélange de 1 ml de potasse aqueuse à 60 % et de 10 ml d'alcool absolu. L'insaponifiable a été extrait par l'éther de pétrole. La solution éthérée, lavée et séchée sur sulfate de sodium anhydre a été évaporée sous pression réduite et en atmosphère d'azote. Le résidu a été dissous dans 5 ml de chloroforme et la vitamine A a été recherchée dans la solution chloroformique par la réaction de Carr et Price au trichlorure d'antimoine, en utilisant un photomètre à cellule photoélectrique. Aucune trace de rétinol n'a été décelée.

Les animaux restants, 124 sujets, ont alors été sacrifiés. Les intestins ont été immergés dans 4 ml d'une solution de Krebs Ringer, tamponnée à pH 7,4, additionnée de 4 mg d'α-tocophérol dispersés dans 1 ml d'eau

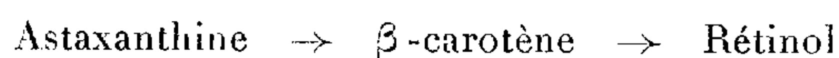
distillée, 1 mg d'acide citrique et 1 mg d'acide ascorbique dissous dans 1 ml d'eau et enfin 3 mg de diacétate d'astaxanthine en dispersion dans 1 ml de Tween 80. L'incubation a été maintenue pendant 2 h à 28°C, puis les intestins ont été saponifiés et l'insaponifiable a été épuisé par de l'éther de pétrole dans les mêmes conditions que pour les témoins. La solution éthérée a été ramenée, sous pression réduite et en atmosphère d'azote, à un volume de 10 ml et chromatographiée sur alumine. Les pigments caroténoïdes présents se sont fixés au sommet de la colonne formant une zone unique rose violacé. Après lavage à l'éther de pétrole, puis développement à l'éther de pétrole à 0,05 % de méthanol, l'élution a été effectuée avec de l'hexane additionné de 2 % d'acétone. De l'astacine résultant de l'oxydation de l'astaxanthine non transformée pendant l'incubation est restée fixée au sommet de la colonne, tandis que s'en détachait un anneau jaune filtrant lentement. Le filtrat incolore, puis le filtrat coloré en jaune ont été recueillis séparément. L'alumine non colorée a été encore lavée avec de l'hexane à 8 % d'éthanol. Cet extrait a été joint au filtrat incolore. La solution colorée a été lavée à l'eau distillée, séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée sous pression réduite et en atmosphère d'azote. Le résidu, repris par l'hexane a été examiné au spectrophotomètre ([6]). La courbe d'absorption présentait trois maximums à $\lambda = 420$, 450 et 465 m$\mu$. Ce spectre est proche de celui du β-carotène pur ($\lambda_{max} = 425$, 450 et 477 m$\mu$ dans l'hexane), le léger décalage observé pour les maximums secondaires pouvant être valablement attribué à la présence d'impuretés.

Pour compléter l'identification, la solution colorée a été mélangée à un égal volume d'une solution de β-carotène de même densité optique. Le mélange a de nouveau été chromatographié sur alumine. Le chromatogramme, lavé à l'éther de pétrole, développé avec de l'éther de pétrole à 0,05 % de méthanol, a été élué avec de l'hexane additionné de 2 % d'acétone. Comme précédemment, on a observé une zone unique filtrant lentement à travers la colonne. Son comportement s'est révélé en tous points identique à celui observé au cours de la première chromatographie. Le spectre enregistré présentait alors ses maximums à $\lambda = 420$, 450 et 475 m$\mu$.

Par ailleurs, le filtrat incolore isolé lors de la première chromatographie a permis de rechercher la vitamine A néoformée. Cette solution, lavée à l'eau distillée et séchée sur sulfate de sodium anhydre, a été évaporée sous pression réduite et en atmosphère d'azote; le résidu a été remis en solution dans du chloroforme. La réaction de Carr et Price, pratiquée sur cet extrait a été nettement positive.

*Discussion.* — Comme dans les expériences antérieures ([4]), l'incubation d'intestins de Gambouses en milieu tamponné, additionné de diacétate d'astaxanthine conduit à une néoformation de vitamine A. Mais, en outre, au cours de ces nouvelles expériences, un pigment caroténoïde que son comportement chromatographique et ses caractères spectroscopiques

permettent d'identifier au β-carotène, a été mis en évidence. Ce pigment doit bien être considéré comme une étape intermédiaire conduisant de l'astaxanthine à la vitamine A puisqu'il a été antérieurement établi (7) que l'intestin des Gambouses convertit le β-carotène en rétinol. Ainsi se trouve confirmé par l'expérimentation *in vitro* ce qui avait été observé *in vivo* : dans la conversion de l'astaxanthine en vitamine A, la réduction des fonctions oxygénées des noyaux de β-ionone précède la coupure de la chaîne terpénique. Les systèmes enzymatiques présents dans l'intestin des Gambouses catalysent donc la suite de réactions :




*Conclusion.* — L'incubation d'intestins de *Gambusia holbrooki* Grd. conduit en premier lieu à la formation de β-carotène qui est lui-même ultérieurement transformé en vitamine A.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) R. GRANGAUD et R. MASSONET, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1087.

(2) R. GRANGAUD, P. VIGNAIS, R. MASSONET et J. P. MOATTI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1170.

(3) J. P. MOATTI, *Thèse de Doctorat d'État en Pharmacie*, Alger, 1959.

(4) R. GRANGAUD, R. MASSONET, TH. CONQUY et J. RIDOLFO, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 336.

(5) Dextrine blonde .................. 72 g.
Caséine dévitaminée ............... 20
Huile végétale dévitaminée ........ 4
Levure de bière .................. 4
Vitamine D ...................... 0,00025.

(6) Spectrophotomètre Beckman, modèle DU.

(7) R. GRANGAUD, P. VIGNAIS et J. P. MOATTI, *Arch. Sc. Physiol.*, 11, n° 4, 1957, p. 231.

(*Chimie biologique, Faculté de Médecine, Alger.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des antipodes optiques de la thréonine sur la croissance de* Salmonella enteritidis typhimurium *et de* Proteus vulgaris X.19. Note de M. **Jacques Nicolle** et M^lle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Pour deux concentrations (3 et 1,50 ‰) des antipodes optiques de la thréonine, nous avons observé un effet inhibiteur très net sur les souches précitées [effet toujours plus important pour l'antipode non naturel D (+)] pouvant aller jusqu'à l'arrêt de toute croissance, à 3,75 ‰ pour *Proteus vulgaris* X.19 et à 3,30 ‰ pour *Salmonella enteritidis typhimurium*. Par contre, à $2,5.10^{-4}$ l'antipode non naturel permet une croissance supérieure à celle du témoin.

Nous avons expérimenté avec une souche de *Salmonella enteritidis typhimurium* et une souche de *Proteus vulgaris* X.19 [1], en présence des inverses optiques de la thréonine introduits séparément en diverses proportions dans notre milieu synthétique habituel [2] [contenant en particulier du D (+)-glucose et du sulfate d'ammoniaque comme seules sources de carbone et d'azote]. Les variations de croissances étaient observées au moyen de l'appareil de Coleman.

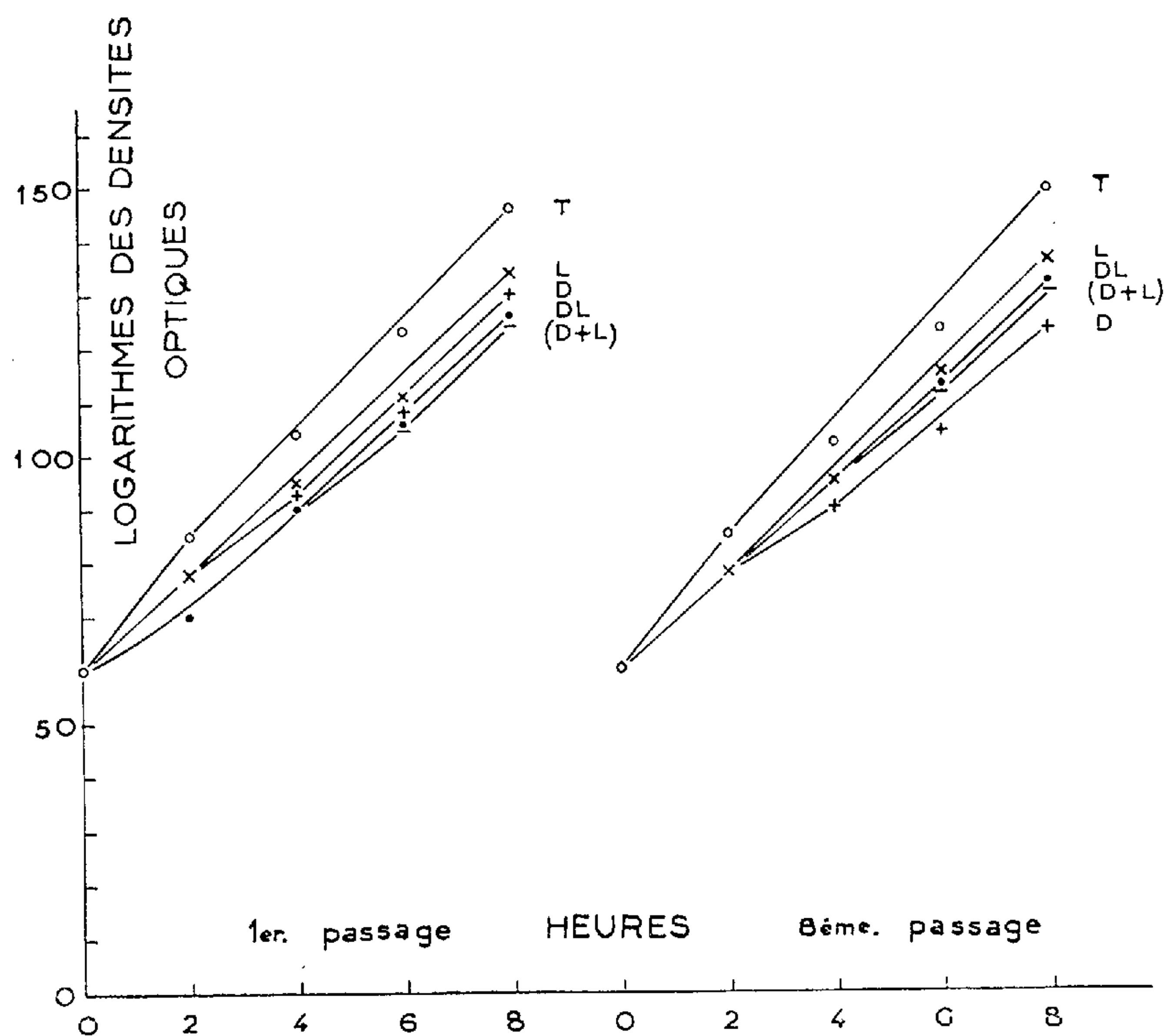



Fig. 1. — *Salmonella enteritidis typhimurium.*

T, témoin; L, L (—)-thréonine à 1,50 ‰; D, D (+)-thréonine à 1,50 ‰; DL, racémique à 1,50 ‰; (D + L) mélange des antipodes à (0,75 + 0,75 ‰).

1. Pour une proportion de 3 $^0/_{00}$ de chacun des antipodes nous avons constaté un très net ralentissement de croissance et aucune accoutumance ne s'est manifestée après plusieurs passages des souches dans le milieu en question. L'action de la D (+)-thréonine a toujours été plus importante que celle de la L (—)-thréonine. Pour des concentrations plus fortes, 3,75 $^0/_{00}$ pour *Proteus vulgaris* X.19 et 3,30 $^0/_{00}$ pour *Salmonella enteritidis typhimurium* l'antipode non naturel a montré un pouvoir inhibiteur total alors que l'antipode naturel permet encore la croissance.

2. Pour 1,50 $^0/_{00}$ les actions des deux antipodes sont de même sens et de même nature, que pour 3 $^0/_{00}$ mais moins importantes (*fig.* 1).

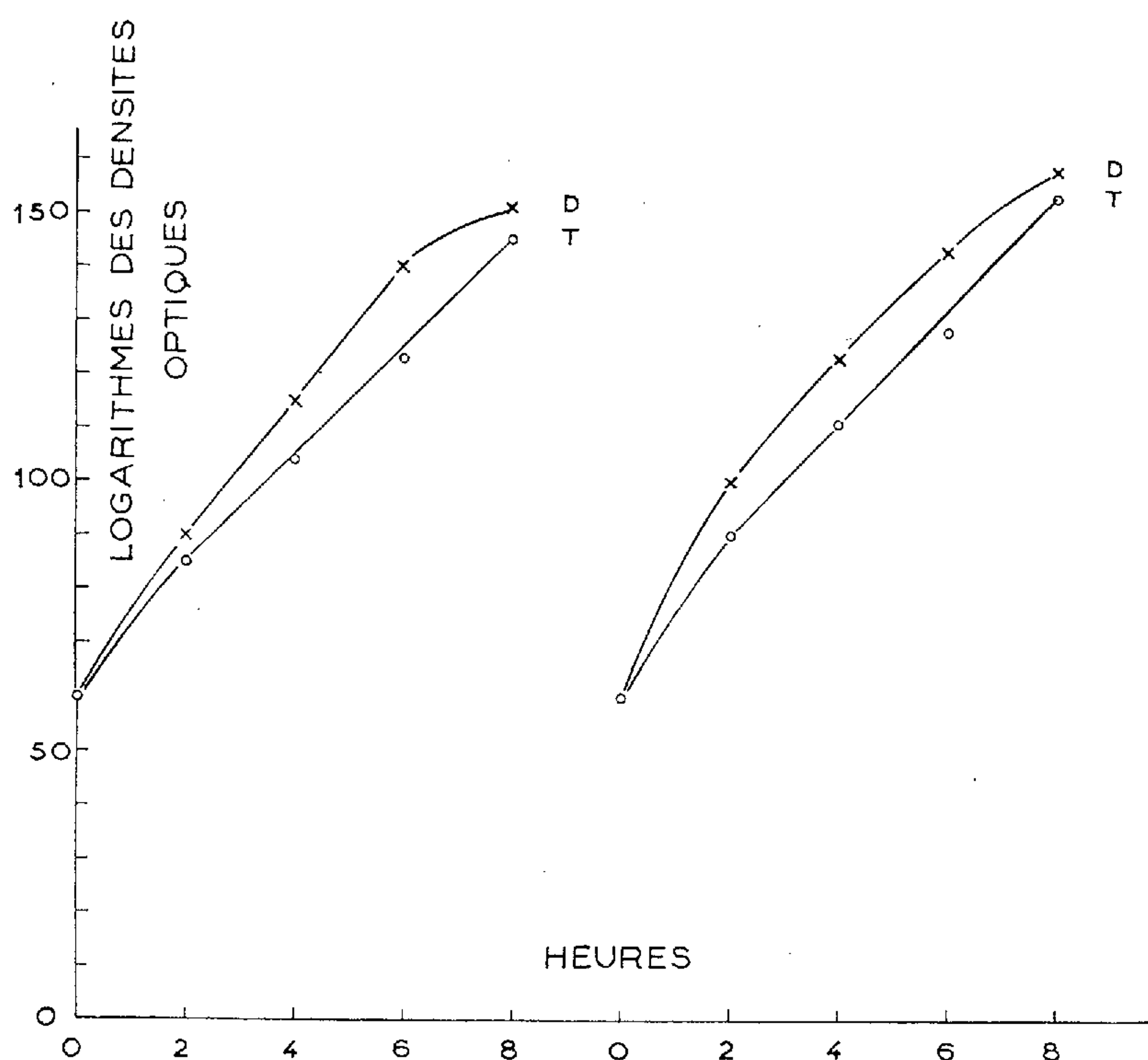



Fig. 2.

A gauche, *Salmonella enteritidis typhimurium*; à droite, *Proteus vulgaris* X.19. T, témoin; D, D (+) thréonine à $2,5.10^{-4}$ $^0/_{00}$.

3. Pour 0,045 $^0/_{00}$ seul l'antipode non naturel reste inhibiteur.

4. Pour 0,010 $^0/_{00}$ nous n'observons pratiquement plus d'action.

5. Pour $2,5.10^{-4}$ $^0/_{00}$ un autre phénomène se produit : l'antipode *non* naturel permet une croissance supérieure à celle du témoin (*fig.* 2.)

6. Nous avons aussi pratiqué quelques expériences avec le racémique DL à 1,50 $^0/_{00}$ ainsi qu'avec un mélange des deux antipodes (D + L) à (0,75 + 0,75 $^0/_{00}$). Nous avons alors obtenu le classement (ralentissement de croissance à partir du témoin) qui figure sur les courbes (*fig.* 1) :

Pour le premier passage des souches : T, L (—), D (+), DL, (D + L); mais pour le huitième passage nous constatons un ordre différent : T, L (—), DL, (D + L), D (+).

Nos conclusions sont présentées au résumé liminaire.

(1) Souches de la collection de l'Institut Pasteur de Paris.

(2) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

VIROLOGIE. — *Étude de quelques propriétés des inhibiteurs de virus récemment mis en évidence chez l'Huître portugaise* (Crassostrea angulata) *et la Moule* (Mytilus edulis *var.* galloprovincialis). Note (*) de M. **Pierre Limasset**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les inhibiteurs étudiés présentent une certaine résistance à la chaleur et à l'action de l'alcool. Ils paraissent actifs non seulement sur le virus de la Mosaïque du Tabac, mais aussi sur celui de la Mosaïque du Concombre. Les facteurs d'inhibition de la Moule, comme ceux de l'Huître, migrent dans le parenchyme foliaire.

Nous avons montré antérieurement ([1]) que les extraits d'organes charnus et l'eau des coquilles de l'Huître portugaise et de la Moule sont des inhibiteurs du virus de la Mosaïque du Tabac : inhibiteurs d'installation, dans le cas de l'Huître et de multiplication dans celui de la Moule. La migration des facteurs d'inhibition de l'Huître dans le parenchyme foliaire avait été mise en évidence.

De nouveaux essais ont montré que les propriétés inhibitrices des extraits d'organes et de l'eau des coquilles des deux espèces résistent en grande partie au chauffage à 100° et à l'action de l'alcool. Le tableau ci-dessous condense les résultats d'une expérience réalisée avec l'eau des coquilles. Pour chacune des deux espèces, l'eau provenant de plusieurs coquilles était mélangée, puis divisée en trois lots. Le lot Θ ne subissait aucun traitement (témoin), le lot *Ch* était chauffé jusqu'au début de l'ébullition et aussitôt refroidi, enfin le lot *Alc* était additionné de la quantité d'alcool à 95° nécessaire pour l'amener à 70° alcooliques puis soumis à évaporation et ramené au volume initial par addition d'eau. Chaque lot servait au traitement de neuf demi-feuilles de Tabac *Xanthi nc* (application au pinceau, sur l'épiderme supérieur, d'un seul côté de la nervure médiane). Ces feuilles étaient inoculées, 2 h plus tard, sur toute leur surface, avec la même préparation du virus de la Mosaïque du Tabac. Au troisième jour, on dénombrait les lésions des demi-feuilles traitées (*t*) et non traitées (T). Les moyennes sont indiquées dans chaque colonne ainsi que le taux d'inhibition correspondant, exprimé en pourcentage.

| | | Θ. | | Ch. | | Alc. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *t*. | T. | *t*. | T. | *t*. | T. |
| *Eau de Moule* | Lésions par demi-feuille..... | 24,3 | 93,1 | 32,5 | 93,1 | 30,9 | 96,7 |
| | Inhibitions apparentes (%)... | 75 | | 66 | | 69 | |
| *Eau d'Huître* | Lésions par demi-feuille..... | 24,6 | 87 | 34,7 | 89,7 | 33,3 | 87,9 |
| | Inhibitions apparentes (%)... | 72 | | 62 | | 63 | |

On voit que la perte de pouvoir infectieux, sous l'action de la chaleur et du traitement par l'alcool, est relativement faible. Elle est plus élevée lorsqu'on part d'extraits d'organes charnus. Ceci est probablement en

relation, dans ce cas, avec la formation de précipités abondants qui pourraient entraîner une partie des inhibiteurs.

Ces résultats permettent d'estimer que les inhibiteurs étudiés ne sont pas des protéines. Des essais de purification, actuellement en cours, confirment ce point de vue.

L'action inhibitrice n'est vraisemblablement pas spécifique du virus de la Mosaïque du Tabac. Dans un essai préliminaire, effectué sur le *Nicotiana glutinosa*, trois lots de huit plantes étaient inoculés par le virus de la Mosaïque du Concombre. Les deux premiers lots avaient été traités, 2 h auparavant, sur tout le feuillage (²), l'un avec un extrait brut de Moule, l'autre avec un extrait brut d'Huître; le troisième, inoculé sans traitement, servait de témoin. Aucune plante des deux premiers lots ne manifestait de symptômes au bout de trois mois, tandis que cinq témoins sur huit en présentaient dès le 11$^{e}$ jour. Ceci demande néanmoins à être répété, pour confirmation.

Nous avons cherché à savoir si les facteurs d'inhibition de la Moule migraient, comme ceux de l'Huître, dans le parenchyme foliaire du Tabac *Xanthi nc*. Ces essais ont été réalisés avec le virus de la Mosaïque du Tabac.

Dans une première expérience, l'extrait brut, additionné de mouillant tween dans la proportion 4 $^{0}/_{00}$ (ce mouillant n'est pas inhibiteur), était appliqué au pinceau d'un seul côté de la nervure médiane, à la surface de l'épiderme supérieur de onze feuilles. Onze autres feuilles, alternant avec les précédentes sur les tabacs *Xanthi nc*, étaient traitées de même sur la moitié de la surface de l'épiderme inférieur. L'inoculation était réalisée 2 h plus tard, dans les deux cas, sur l'épiderme supérieur, avec carborundum. On trouvera ci-dessous, pour chaque lot, le nombre moyen des lésions sur les onze demi-feuilles traitées (*t*) et non traitées (T).

| | *t*. | T. | |
|---|---|---|---|
| Traitement de l'épiderme supérieur... | 0,45 | 23,63 | Inoculation sur l'épiderme supérieur. |
| » » inférieur.... | 12,45 | 43,27 | |

La diminution très significative du nombre des lésions sur les demi-feuilles traitées à la surface de l'épiderme inférieur, par rapport à la moitié témoin non traitée, n'est explicable que si l'on admet que les facteurs d'inhibition migrent, hors de celui-ci, dans le parenchyme foliaire. Elle est cependant plus faible que lorsqu'on traite directement l'épiderme supérieur.

Dans un deuxième essai, 24 feuilles de tabac *Xanthi nc* étaient traitées au pinceau, avec l'extrait de Moule additionné de tween à 4 $^{0}/_{00}$, sur l'épiderme supérieur, d'un seul côté de la nervure médiane, dans la partie distale du limbe, comptée à partir du milieu de cette nervure. L'inoculation était réalisée 2 h plus tard, sur toute la surface du limbe, après lavage de la partie traitée. En outre, 48 feuilles témoins, intercalées, sur chaque plante, entre les précédentes, étaient traitées de même avec de l'eau

pure additionnée du mouillant à 4 °/₀₀. Le tableau ci-dessous indique les nombres moyens de lésions dans les diverses régions des feuilles traitées et le nombre moyen de lésions T sur les moitiés des feuilles témoins.

| | Nervure | | |
|---|---|---|---|
| quart proximal non traité | $t_2$ = 18,75 | $T_2$ = 40,29 | quart proximal non traité |
| quart distal traité | $t_1$ = 1 | $T_1$ = 25,08 | quart distal non traité |
| | $t_1 + t_2$ = 19,75 | $T_1 + T_2$ = 65,37 | |

*Demi-feuille témoin*......................T = 90,20

L'inhibition du quart $t_2$ par rapport à $T_2$ atteint 53,5 %. Elle ne s'explique que par une migration des facteurs d'inhibition parallèlement à la nervure médiane. En outre, la différence, égale à 24,83, entre T et $T_1 + T_2$ est très significative au seuil 0,01. On peut en conclure que l'inhibiteur a également diffusé, d'un côté de la nervure à l'autre, sur les feuilles traitées.

La migration, d'un côté à l'autre de la nervure, a été confirmée dans des essais de dilution et aussi en comparant, sur des lots de dix demi-feuilles, l'action du mélange, à volume égal, d'extraits bruts de Moule et d'Huître (M + H) à celle de chacun d'eux dilué de moitié ($M_{1/2}$ et $H_{1/2}$) :

| | M + H | | $M_{1/2}$ | | $H_{1/2}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_0$. | $T_0$. | $t_1$. | $T_1$. | $t_2$. | $T_2$. |
| Moyenne des lésions ..... | 0,5 | 29,7 | 72 | 88,3 | 53 | 83,8 |

On voit que la valeur de $T_0$ correspond approximativement à 35 % de $T_1$ et de $T_2$. La différence est hautement significative. Cette expérience met également en évidence une action synergique des deux catégories d'inhibiteurs sur l'installation du virus.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3154 et 253, 1961, p. 2427. On trouvera dans la première Note des indications sur les techniques et la définition du terme extrait.

([2]) Les plantes étaient au stade 5 feuilles, on les pulvérisait avec l'extrait additionné de mouillant tween à 4 °/₀₀.

(*Laboratoire de Pathologie végétale,*
*Centre de Recherches agronomiques du Midi,*
*École Nationale Supérieure agronomique de Montpellier.*)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

La Section de Géographie et Navigation, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Donatien Cot* :

*En première ligne*......... M. **André Gougenheim.**

*En deuxième ligne*, ex æquo et *par ordre alphabétique*.. MM. **Bernard Decaux.** **Robert Legendre.** **Jean Vignal.**

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 22 JANVIER 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

---

## CORRESPONDANCE.

M. **Roger Guillemin** adresse des remercîments pour la subvention qui lui a été accordée.

L'Académie est informée :

— de la création, à la suite d'un legs fait à la **Société des anciens élèves des écoles nationales d'ingénieurs**, d'un prix biennal de 5 000 NF destiné à récompenser, sur le plan mondial, l'ingénieur qui, par ses inventions, aura contribué sensiblement au progrès de l'industrie;

— de l'attribution, par l'**Institut international du froid**, à l'occasion du XI$^e$ Congrès international du froid qui se tiendra à Munich en 1963, d'un certain nombre de prix de 2 000 NF destinés à récompenser des études de très haute valeur, aptes à faire progresser la science et la technique du froid, qui seront présentées audit Congrès sur certains thèmes dont la liste est donnée;

— du **Congrès international de photographie et de cinématographie ultra-rapides**, qui se tiendra à La Haye, Pays-Bas, du 17 au 22 septembre 1962;

— d'un **International symposium on unit processes in hydrometallurgy**, qui aura lieu à Dallas, Texas, en février 1963, à l'occasion de la 92$^e$ Assemblée de l' « American Institute of mining, metallurgical and petroleum engineers »;

— d'un **International symposium on humidity and moisture**, qui doit avoir lieu à Washington, du 20 au 23 mai 1963.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 19 janvier 1959 et enregistré sous le n° 13.930, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de chimie.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Gaston Julia** présente à l'Académie les tomes 1 et 2 des *Œuvres de Camille Jordan* (1) dont il vient d'assurer la publication avec le concours du Professeur Jean Dieudonné. Ces deux volumes contiennent les mémoires de Jordan relatifs à la théorie des groupes et une longue Note de M. Dieudonné indiquant : d'une part, les principaux travaux qu'ont provoqués ces recherches de Jordan et, d'autre part, la correspondance entre les notations de Jordan et les notations actuelles.

M. **André Danjon** présente à l'Académie les *Comptes rendus de la onzième conférence générale des poids et mesures*, qui tint ses séances à Paris, au Centre des Conférences internationales, du 11 au 20 octobre 1960, sous la présidence effective du Président de l'Académie, M. **Émile-Georges Barrillon.** Cette Conférence, qui réunissait une centaine de délégués appartenant à 34 pays différents, a adopté 16 résolutions, dont les plus importantes concernent la définition de l'étalon de longueur et la création d'un Laboratoire des étalons de radiations ionisantes.

M. **André Danjon** présente ensuite les Procès-verbaux de la 2e *session du Comité consultatif pour les étalons de mesure des radiations ionisantes*, tenue au Pavillon de Breteuil, les 22 et 23 septembre 1960.

M. **Pierre-Paul Grassé** fait hommage du Tome IV, fascicule 1 : *Plathelminthes, mésozoaires, acanthocéphales, némertiens*, du *Traité de zoologie*, qui dirige. Il s'exprime en ces termes :

Ce volume, le 17e de l'Ouvrage, est consacré à des groupes d'animaux qui, depuis de longues années, n'ont pas donné lieu à des exposés d'ensemble. Les collaborateurs sont MM. J.-G. Baer, P. de Beauchamp, M. Caullery, L. Euzet, Mlle Marie Gontcharoff, MM. P.-P. Grassé et Ch. Joyeux. Ils ont rédigé les chapitres dont ils avaient respectivement la charge en tenant le plus grand compte, non seulement de l'anatomie, mais aussi de la physiologie comparée et de l'écologie. Ce volume donne un compte rendu aussi exact que possible de l'état de nos connaissances sur les divers groupes traités.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Cahiers d'audio-phonologie. *Message et phonétique. Introduction à l'étude acoustique et physiologique du phonème*, par Jean-Claude Lafon. Avant-Propos de Pierre Mounier-Kuhn. Préface de Georges Straka. [Cet ouvrage constitue le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus* (2).]

2° *Tendances actuelles de la recherche scientifique*, par Pierre Auger.

3° Monographies de chimie physique. *Spectroscopie infrarouge. I. Vibrations moléculaires*, par M. Pierre Barchewitz. Préface de Mlle Yvette Cauchois.

4° Instituto de geologia de la Universidad nacional autonoma de Mexico. *Codigo de nomenclatura estratigrafica elaborado por la Comision americana de nomenclatura estratigrafica.*

5° Union géodésique et géophysique internationale. Association de séismologie et de physique de l'intérieur de la terre. *Comptes rendus des séances de la douzième conférence réunie à Helsinki du 25 juillet au 6 août* 1960, rédigés par le Secrétaire général associé Markus Bath.

6° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Comité de géodésie et géophysique. *Soobchtchenie o nautchnykh rabotakh po seïsmologii i fizike nedr zemli* 1957-1959 *gg.* (*Communication des travaux scientifiques sur la séismologie et la physique de l'intérieur de la terre, présentés à l'Association internationale de séismologie et physique de l'intérieur de la terre pour la* XIIe *Assemblée générale de l'Union géodésique et géophysique internationale.*)

## ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section de Géographie et Navigation, en remplacement de M. *Donatien Cot*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

| | 1er tour | 2e tour |
|---|---|---|
| Nombre de votants | 71 | 72 |
| | Nombre de suffrages. | |
| M. André Gougenheim | 35 | 46 |
| M. Robert Legendre | 29 | 25 |
| M. Bernard Decaux | 7 | 1 |

M. **André Gougenheim**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

M. **Pierre Tardi** est désigné pour représenter l'Académie au Comité d'organisation de l'**Année internationale du Soleil calme 1964-1965**, qui tiendra une réunion à Paris, du 26 au 29 mars 1962.

(1) Séance du 15 janvier 1962.

(2) t. 248, 1959, p. 2904; t. 249, 1959, p. 604 et 2405; t. 253, 1961, p. 327.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Bourgeon et bouton dans les langages scientifique et technique depuis le début du* XIX*e siècle*. Note (*) de M. **Lucien Plantefol** et Mlle **Anne-Marie Prévost**.

Grâce surtout à A. Aubert du Petit-Thouars et à A. P. de Candolle, ces deux termes ont pris en Botanique un sens scientifique précis, que la pratique culturale n'a pas encore adopté.

Malgré la netteté et la rigueur des définitions données par Tournefort et reprises 60 ans plus tard par Duhamel du Monceau (1), les botanistes français ne se laissèrent pas convaincre d'adopter la terminologie proposée, qui appelait bouton le corps globuleux couvert d'écailles formé à l'aisselle d'une feuille, et bourgeon la pousse feuillée qui s'en développe; la plus grande confusion régnait donc dans l'emploi de ces termes à la fin du XVIIIe siècle.

A. *Vers* 1800. — 1. Ventenat (2) par exemple, se conforme à ces règles; il recourt comme Duhamel au latin *surculus*, dont le sens de pousse feuillée n'est pas douteux, pour éviter l'ambiguïté d'une définition difficile : « Bourgeons, *surculi*; boutons à feuilles qui se sont épanouis ou développés. Le printemps, dit l'auteur du *Dict. d'Agriculture*, voit naître l'œil; l'œil devient bouton vers le solstice; il se nourrit pendant l'automne; il est bourgeon au printemps suivant. »

2. D'autres évitent la difficulté en proscrivant le mot bourgeon.

Dans la première édition française du *Système Sexuel* de Linné, par N. Jolyclerc (3), la transcription du résumé de Botanique générale que constituent les *Notions préliminaires*, évite complètement l'emploi de bourgeon. Sous le titre : Des Abris, traduisant *Hibernacula* de Linné, le paragraphe IV est consacré à une présentation parallèle des bulbes et des « boutons ». Le mot bulbe est utilisé 6 fois, bouton 14 fois. Bourgeon ne paraît pas.

Un peu plus tard, dans le *Vocabulaire Méthodique* de Brisseau-Mirbel (4), le mot bourgeon ne figure pas. La deuxième section, p. 120, est intitulée : *Des bulbes et des boutons*. « Le bouton, *gemma*, est un petit corps ovale ou conique, composé d'écailles ou de feuilles, se recouvrant mutuellement et contenant les branches et les fleurs avant leur développement ». Et c'est sans doute par un lapsus que bourgeon apparaît une fois dans un titre, page 134 : Arrangement des feuilles dans le bouton et le bourgeon.

Mais Bourgeon ne pouvait être exclu de la langue française où il avait depuis longtemps un emploi imagé, désignant une saillie rouge sur la peau, un peu comme un bourgeon sur une écorce. Dans *Le Lutrin* ([5]), la Discorde se grime en vieux chantre :

« Elle peint de bourgeons son visage guerrier ».

On parle dès ce moment d'un nez qui bourgeonne, et déjà le *Dictionnaire François-Latin* de Robert Estienne ([6]) donne deux sens pour bourion et deux mots pour le traduire :

« Le bourion ou bouton de la vigne, *Gemma*.

« Bourion et bube qui vient à la face, *Papula* ».

Et l'on comprend mieux par là l'impossibilité absolue de bourgeon au sens proposé par Tournefort : quelle comparaison serait possible entre le « bourgeon » d'un visage et la pousse feuillée, en plein développement, qui s'allonge au printemps.

Dans ce cas encore, à propos d'un mot d'origine populaire, le vocabulaire ne pouvait être réglé, contre le sens commun, par une décision *a priori*.

3. Aussi est-il naturel que d'autres botanistes gardent aux mots un sens mieux en accord avec le génie de la langue, même s'il est opposé à la version officielle.

Dans un Ouvrage didactique important, presque de la même date, le *Voyage dans l'Empire de Flore* ([7]), l'auteur parle d' « une jeune tige quelque temps après sa sortie du bourgeon » et définit : « On donne le nom de *Bourgeon* (*Gemmæ*) aux jeunes pousses qui ne sont pas encore développées ». « Les bourgeons doivent être considérés comme des rameaux avortés. Ils sont produits par une sève intermédiaire qui, n'ayant pas assez d'énergie pour produire un rameau, en a cependant assez pour produire un bourgeon. »

Une telle attitude a d'ailleurs été fréquemment adoptée au cours du XVIII^e siècle; par exemple par le rédacteur de l'*Histoire de l'Académie royale des Sciences* ([8]), en 1711, trois ans après la mort de Tournefort; dans l'*Encyclopédie*, sous la plume de M. d'Argenville ([9]); et aussi dans l'œuvre d'Adanson ([10]).

B. *A. Aubert du Petit-Thouars.* — C'est à lui surtout qu'est due la décision en faveur de notre sens botanique actuel, pour le mot bourgeon.

Il réunissait, en 1809, sous le titre d'*Essais sur la végétation considérée dans le développement des bourgeons* ([11]) douze Notes dont la plus importante, la 9^e, fut lue devant la première classe de l'Institut, le 18 janvier 1808. C'est sans doute le premier écrit où soit présentée une discussion sur ce vocabulaire. La traduction de *gemma*, l'étymologie de bourgeon, les attitudes de Tournefort, de Duhamel et des contemporains à l'égard de bourgeon et de bouton, sont rappelées et discutées. Un choix raisonnable doit être fait entre les trois mots : œil, bouton, bourgeon. « Actuellement, lequel

des trois choisir ? Œil a un sens direct trop usité pour l'adopter. Il ne nous reste donc plus que ceux de Bouton et de Bourgeon, et ils ont l'avantage sur les mots analogues latins d'avoir un sens propre, déterminé. Celui de Bouton a une plus grande quantité d'autorités; mais d'un autre côté, dans le langage commun, il a une signification plus fréquente ». D'une discussion sur le bourgeon qui contient des feuilles et sur le bouton où des fleurs ou des pièces florales sont repliées, du Petit-Thouars conclut : « toutes les fois que je voudrai parler de l'organe reproductif qui existe maintenant sur les Branches des Arbres de nos climats, je le distinguerai par le nom de Bourgeon, soit qu'il contienne des Feuilles seulement ou des Fleurs. De même je ne me servirai du mot de Bouton que pour désigner la Fleur, isolée avant son épanouissement, renfermée dans ses enveloppes particulières ».

Plus encore que par ses définitions précises, du Petit-Thouars a eu une action déterminante sur la destinée du mot bourgeon par les théories qu'il a développpées, conférant à ce mot une importance particulière, puisque le bourgeon est « le principe organisateur de la Végétation ».

Le bourgeon est un « embryon fixe », c'est-à-dire attaché « à la plante qui le porte » comme la plantule contenue dans la graine est un embryon mobile, puisqu'il sera dispersé avec la graine. Cet embryon fixe germe sur place; il ne donne pas seulement naissance à la branche feuillée ou scion qu'on voit sortir du bourgeon et qui s'achèvera à son tour par la formation d'un bourgeon terminal. De même que la radicule dans la graine, l'embryon fixe développe vers le bas l'équivalent d'une racine qui s'allonge dans le scion, puis dans le tronc, puis dans les racines, jusqu'au niveau humide du sol où sera puisée la sève, et même au-delà, terminant sa croissance en donnant le chevelu.

Cette image morphologique du développement du bourgeon a une traduction qu'on pourrait dire cytologique : à partir du point vital qui est à l'aisselle de la feuille, à la base du bourgeon, se développent des fibres qui sont d'une « ténuité infinie » et réalisent une double progression : vers le haut, en direction de la pointe du scion ou des feuilles, vers le bas jusqu'aux pointes des racines. De l'union de toutes ces fibres en faisceaux résulte la masse dont s'accroissent annuellement la tige et la racine à la surface de leur bois. Ainsi l'épaississement de la tige est directement l'œuvre du bourgeon et non celle de l'écorce, suivant la doctrine classique.

L'exposé de ces théories impose du mot bourgeon un sens que tout botaniste français devra désormais admettre.

C. *A. P. de Candolle.* — Il a contribué également au succès définitif du terme : bourgeon.

Dès le moment où il collabore à la troisième édition de la *Flore française* (12) de Lamarck (1805), il remplace « le bouton ou bourgeon » de Lamarck par « le bourgeon »; il admet alors la série progressive : œil, bouton, bourgeon.

En 1813, il écrit ([13]) : « Bourgeon (*gemma*), ou improprement *Bouton*, est un hibernacle sur la tige proprement dite et composé d'écailles qui sont des feuilles ou des stipules avortées. Au premier moment de son apparition, le Bourgeon porte le nom d'Œil ».

Dans l'*Organographie végétale* (1827) ([14]) il fait place, t. I, p. 204, à un exposé rapide des idées de du Petit-Thouars, tandis que t. II, p. 211, il analyse les deux équivoques de langage présentées par les mots bourgeon et bouton.

Sur l'une, à propos de Bouton, il est d'accord avec du Petit-Thouars : le sens admis par les botanistes, c'est l'*alabastrum* des classiques, désignant la fleur non épanouie; il ne doit pas y en avoir d'autre.

L'équivoque la plus grave se rapporte à bourgeon. « Le terme de bourgeon est pris dans la langue française dans deux sens très différents : 1° et ce sont principalement les agriculteurs qui l'emploient dans ce sens, on entend par là les jeunes productions ou les jeunes branches des végétaux vivaces : c'est ce que les botanistes appellent *jeunes pousses* ou *scions*...; 2° les botanistes désignent au contraire sous le nom de *bourgeon* (*gemma*), non la jeune pousse, mais l'ensemble des écailles ou tuniques qui l'entourent ou la protègent dans sa jeunesse : dans le sens que nous adopterons ici, ils disent qu'une jeune pousse est nue ou sans bourgeon, quand elle n'a à sa naissance aucun tégument écailleux.... »

Après du Petit-Thouars et de Candolle, la cause est gagnée contre le bourgeon-*surculus* : le sens donné à Bourgeon par Tournefort, Duhamel et les arboriculteurs est rejeté par les botanistes.

D. *Opposition entre du Petit-Thouars et de Candolle.* — Qu'on prenne garde toutefois que du Petit-Thouars et de Candolle ne sont pas d'accord pour le sens botanique précis du mot. Il n'y a de bourgeon pour de Candolle qu'en raison des écailles qui entourent les très jeunes feuilles, car les bourgeons sont des hibernacles : chez une Viorne par exemple, les jeunes feuilles ne présentent aucune protection l'hiver; la Viorne n'a pas de bourgeon; elle a une pousse nue. Au contraire, du Petit-Thouars écrit : « Si nous examinons les Bourgeons eux-mêmes, nous trouverons des arbres ou arbustes qui présentent tout de suite les Feuilles sans aucune enveloppe.... De ce nombre est la Viorne... doit-on pour cela refuser le nom de Bourgeon ou *gemma* à ses jeunes pousses ? Oui si nous nous en tenions à la définition du plus grand nombre des auteurs.... » Il va de soi que le rôle de cette pousse nue est dans la croissance de l'arbuste, le même que celui d'un bourgeon écailleux : la Viorne a donc un bourgeon nu et même « les Plantes annuelles... ont à l'aisselle de chacune [de leurs feuilles] une Pousse ou un Bourgeon. »

Certes il ne reste plus rien des théories exposées par du Petit-Thouars. La vérification qu'on aurait pu tenter, de la progression autonome des fibres cellulaires depuis le bourgeon en direction des racines, était vouée

à l'échec. Pourtant les idées développées ont conservé un temps un certain écho qu'on trouve encore par exemple en 1868 chez Delafosse [15] : « Le bourgeon peut être considéré comme le germe d'un nouvel individu qui naît greffé sur la plante mère et qui doit se développer en tirant d'elle sa nourriture ». Il peut être appelé du nom d'embryon fixe par opposition à celui d'embryons libres donné à ceux que renferment les graines détachées d'un fruit. Peut-être la persi tance de ces idées est-elle la cause pour laquelle le sens selon du Petit-Thouars l'a emporté.

Le *Traité de Botanique* de Van Tieghem [16] définit le bourgeon terminal de la tige : A mesure qu'on s'approche du sommet, les entrenœuds demeurent de plus en plus courts et les feuilles, toujours étalées, se rapprochent de plus en plus. Au voisinage même de l'extrémité, les feuilles, plus petites et serrées les unes contre les autres, ne sont plus étalées, mais relevées et recourbées autour du sommet de la tige qu'elles enveloppent en se recouvrant les unes les autres. Cet ensemble conique, formé par l'extrémité courte de la tige et par les petites feuilles serrées et recourbées qui l'enveloppent est un *bourgeon*, c'est le bourgeon *terminal.* »

Le *Cours de Botanique* de Bonnier et Leclerc du Sablon [17] donne une définition très analogue, car il définit bourgeon terminal et bourgeons latéraux sur une tige herbacée (*Polygonum aviculare*) et présente ensuite seulement les bourgeons qui ont des écailles.

E. *Du côté des praticiens.* — On doit se demander quelle fut la réaction de la science appliquée — Horticulture et Arboriculture — à ces modifications de langage de la Science. Elle semble avoir été longtemps inexistante. Par exemple la cinquième édition du *Traité d'Horticulture pratique* de Bellair (1925) [18] dit encore : « En horticulture on distingue l'œil du bourgeon : l'œil est le bourgeon non développé; et le bourgeon est l'œil épanoui, allongé.... Si l'œil se développe l'année même de son apparition, le bourgeon produit s'appelle prompt bourgeon, bourgeon anticipé. » *Le Bon Jardinier* de P. Chouard et E. Laumonier (1947) [19] donne dans son Lexique une définition correcte : « Bourgeon : Germe de pousses nouvelles contenant les feuilles et les tiges à l'état rudimentaire et entouré le plus souvent d'écailles ». Puis il ajoute : « Dans le langage des horticulteurs, le bourgeon non développé ou dormant est souvent appelé œil; l'horticulteur appelle bourgeon le rameau jeune, déjà assez long, qui est né du développement d'un œil. Ces différences de sens créent souvent des confusions ». Mais le sens horticole se trouve conservé dans ce même Ouvrage, par exemple à propos des opérations de la taille d'été : l'ébourgeonnement se pratique « sur bourgeon en cours de croissance » ayant une quarantaine de centimètres de long, six feuilles développées et une rosette terminale de jeunes feuilles.

Aussi ne peut-on que féliciter G. Truffaut et P. Hampe d'avoir écrit, dans l'*Art de tailler les arbres et les plantes* (1941) [20] : « Les arboriculteurs

désignent sous le nom de *bourgeon* une pousse feuillée, c'est-à-dire âgée de six mois au plus.... Il est toujours mauvais, dans le langage professionnel, de donner à certains mots un sens différent de celui qui leur est attribué par le langage scientifique.... Afin de corriger, dans la mesure du possible, cette fâcheuse habitude, nous utiliserons le plus souvent dans cet Ouvrage le terme de « pousse à bois » pour désigner un rameau de l'année pourvu de feuilles, et nous appellerons œil la protubérance génératrice de nouvelles pousses. Nous éviterons ainsi l'emploi du terme bourgeon qui prêtera à confusion tant que la pratique ne lui aura pas rendu sa signification véritable. »

On voit que, bien que le sens scientifique en paraisse maintenant fixé, les vicissitudes du mot bourgeon ne sont pas encore terminées.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) L. Plantefol et A. M. Prévost, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1143.

(2) C. Linné, *Système sexuel des Végétaux*, 1re édition française, Jolyclerc, Paris, 1798, p. 5.

(3) C. F. Brisseau-Mirbel, *Traité d'Anatomie et de Physiologie végétales*, Paris, 1802, p. 121.

(4) E. P. Ventenat, *Tableau du règne végétal*, Paris, I, 1799, p. 44.

(5) Boileau, *Le Lutrin*, 1, v. 55, 1674.

(6) R. Estienne, *Dictionnaire François-Latin*, Paris, 1549.

(7) T+++, Médecin, *Voyage dans l'Empire de Flore*, Paris, 1804, p. 52.

(8) *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, 1711, p. 46.

(9) *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*, II, 1751, p. 370 et 384.

(10) Adanson, *Famille des Plantes*, 1763, Paris, p. CCXIV.

(11) A. Aubert du Petit-Thouars, *Essais sur la végétation considérée dans le développement des Bourgeons*, Paris, 1809, p. 136 et suiv.

(12) de Lamarck et de Candolle, *Flore française*, 3e édit., Paris, 1805, p. 102.

(13) A. P. de Candolle, *Théorie élémentaire de la Botanique*, Paris, 1813, p. 329 et 1844, p. 310.

(14) A. P. de Candolle, *Organographie végétale*, Paris, 1827, I, p. 204 et II, p. 211.

(15) Delafosse, *Précis élémentaire d'Histoire naturelle*, 10e édit., Paris, 1868, p. 371.

(16) van Tieghem, *Traité de Botanique*, Paris, 1884, p. 259.

(17) Bonnier et Leclerc du Sablon, *Cours de Botanique*, Paris, p. 140.

(18) G. Bellair, *Traité d'Horticulture pratique*, 5e édit., Paris, 1925, p. 316.

(19) P. Chouard et E. Laumonnier, *Le bon Jardinier*, Paris, 1947, p. 36 et 641.

(20) G. Truffaut et P. Hampe, *L'art de tailler les arbres et les plantes*, Versailles, 1941, p. 44.

MAGNÉTISME. — *Influence des couplages magnétocristallins sur le superantiferromagnétisme des grains fins.* Note (*) de M. **Louis Néel.**

Compte tenu des couplages magnétocristallins, on montre que le superantiferromagnétisme apparaît aussi bien dans les grains à nombre impair de plans réticulaires actifs que dans les grains à nombre pair de plans et n'affecte qu'une couche superficielle dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur d'une paroi de Bloch. Dans les grains à nombre impair de plans et d'épaisseur inférieure à l'épaisseur d'une paroi de Bloch, l'augmentation de la susceptibilité est d'autant plus grande que le grain est plus petit.

Dans une série de publications antérieures [1], [2], nous avons étudié théoriquement les remarquables propriétés de grains très fins d'une substance antiferromagnétique. Nous avons alors négligé les couplages des moments atomiques avec le réseau cristallin, sauf pour montrer que leur existence provoquait l'apparition d'une aimantation thermorémanente, à la suite d'un refroidissement dans un champ magnétique jusqu'à une température suffisamment basse. Nous nous proposons d'approfondir le rôle de ces couplages.

A cet effet, nous utilisons le modèle de grain antiferromagnétique adopté antérieurement [2], contenant $n$ plans réticulaires actifs identiques, possédant chacun un moment magnétique spontané $\vec{M}_p$ ($p = 1, 2, \ldots, n$) de grandeur invariable $(\vec{M}_p^2 = M^2)$. Nous supposons qu'il existe seulement des interactions entre plans proches voisins, définies par l'énergie $N_1 \vec{M}_p . \vec{M}_{p+1}$ où le coefficient $N_1$ de champ moléculaire est essentiellement positif. Pour une substance massive, ces interactions conduisent à une susceptibilité magnétique égale, par plan réticulaire, à $1/(4N_1)$.

Pour définir maintenant les couplages avec le réseau cristallin, nous fixons dans le réseau une direction $\vec{R}$ de référence et nous considérons des vecteurs unitaires $\vec{D}_p$ parallèles à $\vec{M}_p$ lorsque $p$ est impair et antiparallèles à $\vec{M}_p$ lorsque $p$ est pair : l'énergie de couplage magnétocristallin du plan $p$ est prise égale à $K \sin^2 \varphi_p$, où K est une constante positive et $\varphi_p$ l'angle de $\vec{D}_p$ avec $\vec{R}$. En l'absence de champ magnétique appliqué, $\varphi_p$ est nul quel que soit $p$; on peut aussi considérer $\vec{R}$ comme une direction de facile aimantation.

Nous voulons calculer le moment magnétique $\overline{M}$ induit dans ce système par un champ magnétique perpendiculaire à $\vec{R}$ et de grandeur H assez faible pour que toutes les valeurs de $\varphi_p$ correspondant au nouvel état d'équilibre soient petites devant l'unité. Nous supposons la température voisine du zéro absolu.

Le moment $\vec{M}_p$ du plan $p$ est soumis aux quatre couples : le couple $-(-1)^p$ MH dû au champ extérieur; le couple $-2K\varphi_p$ dû au couplage magnétocristallin; les couples $N_1 M^2 (\varphi_{p+1} - \varphi_p)$ et $N_1 M^2 (\varphi_{p-1} - \varphi_p)$ dus respectivement aux interactions avec les plans $p+1$ et $p-1$. L'équation d'équilibre de $\vec{M}_p$ s'écrit donc

$$(1) \qquad N_1 M^2 (\varphi_{p+1} + \varphi_{p-1} - 2\varphi_p) - (-1)^p MH - 2K\varphi_p = 0.$$

Cette équation qui s'applique telle quelle aux plans intérieurs s'applique aussi aux deux plans extérieurs $p = 1$ et $p = n$ à condition de convenir que $\varphi_0$ et $\varphi_{n+1}$ sont respectivement égaux à $\varphi_1$ et à $\varphi_n$.

Par raison de symétrie, les valeurs de $\varphi_p$ dans l'état d'équilibre sont telles que $\varphi_p$ soit égal à $-\varphi_{n-p+1}$ lorsque $n$ est pair et à $+\varphi_{n-p+1}$ lorsque $n$ est impair. La solution générale des $n$ équations (1) est alors donnée par l'expression

$$(2) \qquad \varphi_p = DB^{p-1} - \varepsilon DB^{n-p} - (-1)^p A,$$

dans laquelle $\varepsilon$ est pris égal à $+1$ ou à $-1$ selon que $n$ est pair et impair.

Les valeurs de A et de B se déterminent en substituant les valeurs de $\varphi_p$ dans l'équation (1) et en écrivant que les coefficients des termes en $(-1)^p$ et en D sont nuls. Pour le premier, on obtient ainsi

$$(3) \qquad A = \frac{MH}{4N_1M^2 + 2K} = \frac{H}{4N_1M(1 + n_0^{-2})},$$

en posant

$$(4) \qquad n_0^2 = \frac{2N_1M^2}{K}.$$

Remarquons que ce nombre $n_0$, égal à la racine carrée du rapport de l'énergie d'échange à l'énergie magnétocristalline, est de l'ordre de grandeur du nombre des plans réticulaires contenus dans une paroi de Bloch séparant deux domaines élémentaires antiferromagnétiques : $n_0$ est de l'ordre de 100 pour NiO.

Considérons maintenant le coefficient du terme en D, égal à

$$N_1M^2(B^{p-1} - \varepsilon B^{n-p})(B + B^{-1} - 2 - 4n_0^{-2});$$

pour qu'il soit nul quel que soit $p$, il faut que B soit racine de l'équation du second degré :

$$(5) \qquad B^2 - 2(1 + 2n_0^{-2})B + 1 = 0.$$

Les deux racines de cette équation sont inverses l'une de l'autre et fournissent la même valeur de $\varphi_p$, puisqu'il suffit de multiplier D par la constante $-\varepsilon B^{1-n}$ pour passer de l'une à l'autre. Il suffit donc de choisir l'une d'entre elles par exemple plus petite que nous désignons désormais par B.

Finalement, il reste à déterminer D que nous obtenons en écrivant que le moment magnétique du plan $p = 1$ (ou du plan $p = n$) est en équilibre, ce qui donne

$$N_1 M^2(\varphi_2 - \varphi_1) + MH - 2K\varphi_1 = 0. \tag{6}$$

En remplaçant $\varphi_1$ et $\varphi_2$ par leurs valeurs tirées des équations (2), puis MH — 2KA par sa valeur tirée de l'équation (3), nous obtenons

$$D = \frac{2A}{(1 + 4n_0^{-2} - B) - \varepsilon B^{n-1}(1 + 4n_0^{-2} - B^{-1})}. \tag{7}$$

Les valeurs de $\varphi_p$ sont désormais entièrement déterminées.

Le moment $\overline{M}$ induit dans le grain par le champ H est donné par

$$\overline{M} = M[\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \ldots - (-1)^n \varphi_n],$$

soit

$$\overline{M} = M\left(nA + 2D\frac{1 - \varepsilon B^n}{1 + B}\right),$$

ou encore

$$\overline{M} = \frac{H}{4N_1(1 + n_0^{-2})}\left[n + \frac{4(1 - \varepsilon B^n)}{(1 + B)[1 + 4n_0^{-2} - B - \varepsilon B^{n-1}(1 + 4n_0^{-2} - B^{-1})]}\right]. \tag{8}$$

C'est la solution rigoureuse cherchée.

Il paraît peu utile de discuter cette équation dans le cas général. Du point de vue pratique, le seul cas intéressant est celui où $n$ et $n_0$ sont grands : dans les grains que nous étudions, ils sont de l'ordre de grandeur de 100. Dans ces conditions, on trouve que B est donné par le développement

$$B = 1 - 2n_0^{-1} + 2n_0^{-2} + \ldots \tag{9}$$

A la même approximation, on peut écrire aussi

$$B = \exp(-2n_0^{-1}), \tag{10}$$

et finalement, en reportant cette valeur dans l'équation (8), on obtient

$$\overline{M} = \frac{H}{4N_1}\left(n + n_0\frac{1 - \varepsilon B^n}{1 + \varepsilon B^n}\right), \tag{11}$$

en négligeant des termes qui sont de l'ordre de $H(1 - \varepsilon B^n)/[4N_1 n_0(1 + \varepsilon B^n)]$.

On peut écrire aussi, pour les grains dont le nombre $n$ des plans est pair :

$$\overline{M} = \frac{H}{4N_1}\left(n + n_0 \operatorname{th}\frac{n}{n_0}\right) \tag{12}$$

et pour les grains à nombre $n$ impair :

$$\overline{M} = \frac{H}{4N_1}\left(n + n_0 \coth\frac{n}{n_0}\right). \tag{13}$$

Les propriétés des grains dépendent ainsi essentiellement du rapport du nombre $n$ de leurs plans réticulaires au nombre $n_0$, c'est-à-dire du rapport de leur épaisseur à l'épaisseur d'une paroi de Bloch.

Lorsque $n$ est pair et $n/n_0$ petit, on obtient simplement $\overline{M} = nH/(2N_1)$ : la susceptibilité du grain est deux fois plus grande que celle de l'état massif et l'on retrouve ainsi le résultat obtenu antérieurement en négligeant l'anisotropie magnétocristalline.

Par contre, lorsque $n$ est impair, $n/n_0$ étant toujours petit, le moment induit devient $\overline{M} = nH\,(1 + n_0^2/n^2)/(4N_1)$ : la susceptibilité croît à mesure que l'épaisseur du grain diminue et devient par exemple 17 fois plus grande qu'à l'état massif pour des grains dont le nombre des plans est égal à $n_0/4$, soit environ 50 Å d'épaisseur. C'est un résultat nouveau que la théorie simplifiée antérieure ne laissait pas prévoir. On aurait d'ailleurs pu l'obtenir directement en considérant le grain comme formé de $n$ moments M, couplés rigidement antiparallèlement avec un moment résultant M, retenus suivant la direction $\vec{R}$ par une énergie d'anisotropie égale à $nK\sin^2\varphi$, l'angle $\varphi$ restant constant dans toute l'épaisseur du grain. On constate alors que la susceptibilité additionnelle $n_0^2/(4nN_1)$ reste constante jusqu'à ce que le moment à saturation additionnel M soit atteint, ce qui se produit pour un champ magnétique égal à $4nN_1M/n_0^2$. Or, pour NiO, le champ de saturation absolue antiferromagnétique $4N_1M$ est égal à $10^7$ u. é. m.; la saturation du moment induit additionnel d'un grain de 50 Å d'épaisseur ($n = 25$) n'est ainsi atteinte que dans un champ de 25 000 u. é. m. La susceptibilité additionnelle est donc indépendante du champ et à peu près indépendante de la température, surtout aux basses températures. Il est possible que ce mécanisme intervienne dans l'interprétation des propriétés des grains fins antiferromagnétiques réels; il ne faut pas oublier cependant que la cristallisation de grains aussi petits (50 Å) est probablement loin d'être parfaite ([1]), ([3]) de sorte que la théorie précédente ne s'applique pas.

Si nous nous intéressons maintenant aux grains plus épais, pour lesquels $n$ est de l'ordre de grandeur de $n_0$ ou plus grand, que $n$ soit pair ou impair, le moment induit s'écrit approximativement $\overline{M} = H\,(n + n_0)/(4\,N_1)$, puisque th $(n/n_0)$ et coth $(n/n_0)$ sont voisins de l'unité dans les formules (12) et (13). Tout se passe donc comme si, sur les deux faces du grain parallèles aux plans réticulaires actifs, existait une couche superficielle contenant $n_0/2$ plans, à l'intérieur de laquelle la susceptibilité est deux fois plus grande que la susceptibilité normale de l'état massif. Comparées aux résultats antérieurs obtenus en négligeant les couplages magnétocristallins, deux nouveautés essentielles apparaissent ici. En premier lieu, la multiplication par deux de la susceptibilité antiferromagnétique de l'état massif n'intéresse qu'une épaisseur totale $n_0$ du grain au lieu d'affecter le grain tout entier, de sorte que l'augmentation de susceptibilité des gros grains est négligeable. En second lieu, l'augmentation de susceptibilité intéresse tous les grains quelle que soit la parité de $n$. Finalement remarquons que, le moment induit additionnel résultant de l'existence de la susceptibilité additionnelle étant au maximum égal à M, la saturation doit être atteinte

pour un champ magnétique de l'ordre de grandeur de $4N_1M/n_0$, soit environ $10^5$ u. é. m. pour NiO : c'est ce qui fixe la limite du domaine de champ à l'intérieur duquel existe une susceptibilité additionnelle notable.

Les calculs développés ci-dessus, s'appliquent à des grains dont la direction $\vec{R}$ de facile aimantation est perpendiculaire à la direction $\vec{H}$ du champ magnétique appliqué. Ils s'appliquent aussi à un ensemble de grains dont les directions $\vec{R}$ sont réparties au hasard suivant toutes les directions de l'espace, à condition toutefois que la température T soit inférieure à la température $T_B$ de blocage [*cf.* (1)]. Il faut seulement multiplier les susceptibilités calculées plus haut par le facteur 2/3, valeur moyenne de $\sin^2\theta$, pour tenir compte de l'influence de l'angle $\theta$ que $\vec{R}$ fait avec $\vec{H}$.

Lorsque la température T est supérieure à la température $T_B$ de blocage, les phénomènes changent d'allure quand il s'agit de grains dont le nombre $n$ des plans réticulaires actifs est impair, c'est-à-dire de grains possédant un moment résultant propre M : leur susceptibilité individuelle moyenne, dans un champ magnétique faible, prend alors la valeur $M^2/(3kT)$, où $k$ est la constante de Boltzmann.

Remarquons pour terminer que les diverses propriétés que nous venons d'étudier varient d'une manière assez compliquée avec la forme et les dimensions du grain. En effet, la surface du grain étant proportionnelle à M et son épaisseur à $n$, on constate que la susceptibilité additionnelle antiferromagnétique au-dessous de $T_B$ dépend de $n/n_0$, que la température de blocage $T_B$ est proportionnelle au volume, c'est-à-dire à $Mn$ (si l'énergie magnétocristalline est une énergie de volume) et que la susceptibilité au-dessus de la température $T_B$ est proportionnelle à $M^2$ : aucune description simple et générale n'est donc possible.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) L. Néel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4075; 253, 1961, p. 9 et 203.

(2) L. Néel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1286.

(3) L. Néel, *Conférences à l'École de Physique théorique des Houches*, juillet 1961 (sous presse).

*(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Extension du théorème de Cauchy aux parties finies d'intégrales.* Note (*) de M. **Jean Lavoine**, présentée par M. Paul Montel.

Théorème. — *Soit la fonction de la variable complexe z :*

$$f(z)=\sum_{j=0}^{J}A_j z^{-1}\log^j z+\sum_{h=0}^{H}\sum_{j=0}^{J'}A_{hj}z^{-\nu_h-1}\log^j z+h(z).$$

$\nu_h \neq 0$, *$h(z)$ holomorphe dans un domaine contenant le contour* OZ′ LZ″ O; L *courbe rectifiable*; OZ′ *a pour équation* $z=re^{i\theta'}$, $0\leq r\leq R'$; OZ″, $z=re^{i\theta''}$, $0\leq r\leq R''$; $0<\theta''-\theta'<2\pi$. ($\log z = \log x$ *si* $z=x>0$). *On a*

$$\mathrm{Pf}\int_{OZ'}+\int_{L}+\mathrm{Pf}\int_{Z''O}f(z)\,dz-\sum_{j=0}^{J}\frac{i^{j+1}}{j+1}A_j(\theta''^{j+1}-\theta'^{j+1})=0.$$

Pf : *partie finie au sens d'Hadamard.*

*Démonstration.* — Soient $\gamma$, l'arc de cercle $|z|=\xi e^{i\varphi}$, $\theta'\leq\varphi\leq\theta''$, intérieur à OZ′ LZ″ O, et $z'$, $z''$ les points $\xi e^{i\theta'}$, $\xi e^{i\theta''}$. D'après Cauchy, pour $m$ entier $\geq 1$,

(1) $$\int_{z'Z'}+\int_{L}+\int_{Z''z''}+\int_{\gamma-}\frac{\log^{m-1}z}{z}\,dz=0.$$

Par définition,

$$\mathrm{Pf}\int_{OZ'}\frac{\log^{m-1}z}{z}\,dz=\mathrm{Pf}\int_{0}^{R'}\frac{(\log r+i\theta')^{m-1}}{r}\,dr=\frac{1}{m}\log^m(R'e^{i\theta'})-(i\theta')^m.$$

d'où

(2) $$\int_{z'Z'}\frac{\log^{m-1}z}{z}\,dz=\mathrm{Pf}\int_{OZ'}\frac{\log^{m-1}z}{z}\,dz-\frac{\log^m z'}{m}+\frac{(i\theta')^m}{m}.$$

De même

(3) $$\int_{Z''z''}\frac{\log^{m-1}z}{z}\,dz=\mathrm{Pf}\int_{Z''O}\frac{\log^{m-1}z}{z}\,dz-\frac{\log^m z''}{m}+\frac{(i\theta'')^m}{m}.$$

(4) $$\int_{\gamma-}\frac{\log^{m-1}z}{z}\,dz=-\frac{1}{m}(\log^m z''-\log^m z').$$

En portant (2), (3) et (4) dans (1), il vient

(5) $$\mathrm{Pf}\int_{OZ'}+\int_{L}+\mathrm{Pf}\int_{Z''O}\frac{\log^{m-1}z}{z}\,dz-\frac{i^m}{m}(\theta''^m-\theta'^m)=0.$$

Si $\beta \neq 0$, on montre pareillement que

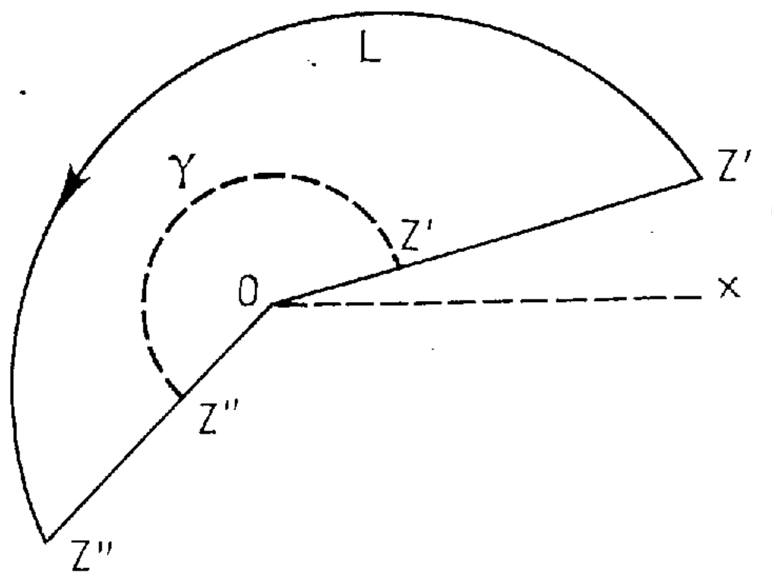
$$\text{Pf}\int_{0Z'} + \int_{L} + \text{Pf}\int_{Z''0} \frac{\log^{m-1} z}{z^{\beta+1}}\, dz = 0. \tag{6}$$

Le théorème est obtenu en associant (5) et (6). Il a de nombreuses conséquences intéressantes. Par exemple :

*Soient* $A = a + ic$, $B = b + ic$, $c > 0$, $b > a$, $m(z)$ *méromorphe dans un domaine contenant le rectangle* $abBA$, *ayant ses pôles pour les* $J + 1$ *valeurs réelles* $x_0 = a$, $x_{j+1} > x_j$, $x_j < b$; *alors*

$$\text{Pf}\int_{a}^{b} m(x)\, dx - \frac{i\pi r_0}{2} - i\pi \sum_{j=1}^{J} r_j = \int_{ABb} m(z)\, dz + i\,\text{Pf}\int_{0}^{c} m(a + iy)\, dy,$$

*où* $r_j$ *désigne le résidu de* $m(z)$ *en* $z = x_j$.




Le théorème permet aussi de retrouver les formules suivantes où la limite est prise au sens des *distributions* :

$$\lim_{\alpha \to 0} (x + i\alpha)^{-n-1} = \text{Pf}\, x^{-n-1} - i\pi(-1)^n (n!)^{-1} \delta^{(n)}(x),$$

$$\lim_{\alpha \to 0} (x + i\alpha)^{-n-1} \log^m (x + i\alpha) = \text{Pf}\, Y(-x)\, x^{-n-1} (\log|x| + i\pi)^m$$
$$+ \text{Pf}\, Y(x)\, x^{-n-1} \log^m x - \frac{(-1)^n (i\pi)^{m+1}}{u!\,(m+1)} \delta^{(n)}(x)$$

$\alpha > 0$, $m$, $n$ entiers $\geq 0$; $\delta(x)$ de Dirac, $Y(x)$ de Heaviside.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les solutions continues d'une équation intégrofonctionnelle.* Note (*) de M. **Mahmud Bajraktarević**, présentée par M. Gaston Julia.

Démonstration de l'existence des solutions continues de l'équation (1) dans un intervalle.

L'objet de la présente Note est de présenter quelques résultats relatifs à l'équation

$$(1)\qquad \begin{cases} \varphi(x)+\varphi[f(x)]=\Phi(x), \\ \Phi(x)=F(x)+\int_{x_0}^{x} K[x, s, \varphi(s)]\,ds \qquad (a<x_0<b). \end{cases}$$

Les résultats de cette Note constituent une généralisation du cas particulier où $K(x, y, z)\equiv 0$, considéré antérieurement par M. M. Kuczma [2] et par l'auteur [1]. Pour abréger on écrira

$$f^0(x)=x, \qquad f^{\nu+1}(x)=f[f^\nu(x)], \qquad x_\nu=f^\nu(x_0) \qquad (\nu=0, \pm 1, \pm 2, \ldots).$$

Théorème 1. — *Si* $K(x, y, z)$ *est une fonction continue dans* D :

$$D:\quad a\leq x\leq b, \qquad a\leq y\leq b, \qquad -\infty\leq z\leq+\infty \qquad (-\infty<a<b<+\infty),$$

*et si* $f(x)$ *est une fonction strictement croissante continue telle que*

$$f(a)=a, \qquad f(b)=b, \qquad f(x)>x \qquad (a<x<b),$$

*l'équation* (1) *admet une infinité de solutions* $\varphi(x)$ *continues dans* $(a, b)$, $F(x)$ *étant continue dans* $[a, b]$.

$g(x)$ étant une fonction quelconque continue dans $[x_0, x_1]$ telle que $g(x_1)=F(x_0)-g(x_0)$, la solution continue $\varphi(x)$ de (1) est définie dans $[x_0, b)$ par

$$(2)\qquad \varphi(x)=\begin{cases} g(x) \qquad (x_0\leq x<x_1), \\ \int_{x_0}^{f^{-1}(x)} K[f^{-1}(x), s, \varphi(s)]\,ds+F[f^{-1}(x)]-\varphi[f^{-1}(x)] \\ \qquad (x_n\leq x<x_{n+1},\ n=1, 2, \ldots) \end{cases}$$

D'autre part, on démontre, par l'intermédiaire du théorème sur les points fixes de Schauder [3], qu'il existe au moins une solution $\varphi(x)$ de (1) continue dans $(a, x_0)$, définie de proche en proche par la suite d'équations intégrales dont la $n^{\text{ième}}$ est identique à (1) sous la condition $x_{-n-1}\leq x<x_{-n}$ $(n=0, 1, 2, \ldots)$, chacune de ces fonctions $\varphi(x)$ étant un prolongement continu dans $(a, x_0)$ de la fonction correspondante $\varphi(x)$ donnée par (2).

Théorème 2. — *Les conditions du théorème 1 étant remplies, toute solution* $\varphi(x)$ $(a<x\leq b)$ *de l'équation intégrale*

$$(3)\qquad \varphi(x)=\frac{1}{2}\Phi(b)+\sum_{\nu=0}^{\infty}(-1)^\nu\{\Phi[f^\nu(x)]-\Phi(b)\}$$

*est une solution de* (1) *dans* $(a, b]$, *lorsque la série du second membre de* (3) *est convergente.*

En substituant $\varphi(x)$ dans le premier membre de (1) par le second membre de (3), on obtient l'identité (1).

THÉORÈME 3. — *Les conditions du théorème 2 étant supposées remplies, pour que* $\varphi(x)$ *soit une solution de* (1) *continue dans* $(a, b]$, *il faut et il suffit qu'elle soit une solution continue de* (3).

La deuxième partie du théorème étant une conséquence immédiate du théorème 2, on n'a qu'à prouver la première. Or, en remplaçant dans (1), multipliée par $(-1)^\nu$, $x$ par $f^\nu(x)$, et en sommant les équations obtenues pour $\nu = 0, 1, 2, \ldots, n$, on obtient une équation qui, pour $n \to \infty$, tend vers (3).

THÉORÈME 4. — *Si, dans les conditions du théorème 1, on a encore :*

1° $K(x, y, z)$ *est positive dans* D, *monotone croissante par rapport à* $x \in [a, b]$ *pour tout* $y \in [a, b]$ *et* $z \in (-\infty, +\infty)$ *et telle que la fonction*

$$\int_x^b K[x, s, \varphi(s)]\,ds \qquad (a < x \leq b)$$

*soit monotone décroissante pour toute fonction* $\varphi \in C[a, b]$,

2° (a) $\qquad F(x) \geq F[f(x)] \qquad (b - \eta \leq x \leq b,\ 0 < \eta < b - a),$

*ou*

(b) $\qquad |F(x) - F(b)| \leq G(x) \qquad (a \leq x \leq b),$

$G(x)$ *étant une fonction bornée telle que*

$$\frac{G[f(x)]}{G(x)} < \vartheta < 1 \qquad (b - \eta < x < b),$$

*l'équation* (1) *admet au moins une solution continue dans* $(a, b]$.

Pour tout $\varepsilon > 0$ on peut trouver un entier N tel que le reste $R_\nu$ de la série dans (3) vérifie l'inégalité $|R_\nu| < \varepsilon\,(\nu \geq N)$ pour tout $x \in [h, b]$ et pour tout $\varphi \in C[h, b]$, $h \in (a, b)$ arbitrairement fixé.

En considérant l'espace de Banach $\Lambda = C[h, b]$, la norme $\|\varphi\|$ et la distance $\delta(\varphi, \bar{\varphi})$ de ses éléments étant définie de la manière habituelle, soit $E \subset \Lambda$ un ensemble des points $\varphi$ vérifiant l'inégalité $\|\varphi\| \leq \rho$, $\rho > 0$ étant arbitrairement fixé. E est fermé et convexe. L'application de la transformation B, donnée par le second membre de (3), aux points $\varphi \in E$ transforme E en $E' \subset \Lambda$. D'après les hypothèses faites sur $f(x)$, $F(x)$ et $K(x, y, z)$ et d'après ce qu'on a dit sur le reste $R_\nu$, on démontre aisément que l'opérateur B est continu et que les transformées $\psi = B\varphi$ sont également continues et bornées dans leur ensemble dans $[h, b]$, $\|\psi\| \leq \bar{\rho}\,(\psi \in E')$. En choisissant $\rho > \bar{\rho}$, on aura $E' \subset E$. D'après un théorème d'Arzelà, E' est compact. Le théorème de Schauder s'applique.

Les théorème 2 et 3 restent valables même dans le cas où la convergence ordinaire de la série (3) est remplacée par la sommabilité T(T étant une

matrice régulière) ou par la sommabilité d'Abel A, si, en même temps, on remplace la série (3) par sa transformée T respectivement A. Ce fait permet d'affaiblir la condition 2° (*b*) du théorème 4 en la remplaçant par la suivante :

$$\left.\begin{array}{l} 0 < \omega\, G(x) \leqq \dfrac{A}{n^\alpha} \\ \dfrac{G[f(x)]}{G(x)} \leqq 1 + \dfrac{1}{n} \end{array}\right\} \begin{array}{ll} x \in [a_n, a_{n+1}), & n \geqq n_0, \\ n_0 \text{ entier positif}, & \omega = 1 \text{ ou } -1, \end{array}$$

A et $\alpha$ étant des constantes positives, $G(x) = F(x) - F(b)$, $a_n = f^n(a_0)$, $a < a_0 < b$, $a_0$ fixe. Les méthodes de démonstrations de ces faits sont celles employées dans (1) et dans la présente Note.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) *Glasnik mat.-fiz. i astr.*, Zagreb, 15, 1960, p. 91-98.

(2) *Ann. Pol. Math.*, 6, 1959, p. 281-287.

(3) *Studia mathematica*, 2, 1930, p. 175.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Résolution des systèmes de deux équations algébriques à l'aide de fonctions hypergéométriques.* Note (*) de M. **François Norguet**, présentée par M. Jean Leray.

Grâce à la série de Stieltjes ([1]), on généralise aux systèmes de deux équations algébriques la méthode utilisée par Birkeland ([2]) pour résoudre les équations algébriques à l'aide de fonctions hypergéométriques. Les résultats englobent ceux que Mayr ([3]) a obtenus, par une méthode différente, pour des systèmes particuliers de deux équations. Ils s'étendent naturellement à plus de deux équations.

Notations. — N désigne l'ensemble des nombres entiers $\geq 0$, I et J des parties finies de $N \times N$, $n(I)$ le nombre d'éléments de I, Z l'ensemble des nombres entiers $\geq 0$ ou $< 0$.

Problème 1. — Soit un système de deux équations algébriques

$$\text{(I)} \qquad \sum_{(i,j)\in N\times N} A_{i,j}\, z_1^i\, z_2^j = 0, \qquad \sum_{(i,j)\in N\times N} B_{i,j}\, z_1^i\, z_2^j = 0$$

à coefficients complexes (dont un nombre fini seulement ne sont pas nuls), et soient $A_{p,q}$ et $A_{r,s}$ (resp. $B_{p',q'}$ et $B_{r',s'}$) deux coefficients non nuls de la première (resp. seconde) équation, vérifiant

$$\gamma = (p-r)(q'-s') - (q-s)(p'-r') \neq 0.$$

Déterminer (en fonction des $A_{i,j}$ et des $B_{i,j}$) la fonction $z_1^{\lambda_1}.z_2^{\lambda_2}$, $(\lambda_1, \lambda_2) \in Z \times Z$, d'une solution $(z_1, z_2)$ du système (I), vérifiant $z_1 \neq 0$ et $z_2 \neq 0$, lorsque les $A_{i,j}$ pour $i \neq p$, $r$ et $j \neq q$, $s$, ainsi que les $B_{i,j}$ pour $i \neq p'$, $r'$ et $j \neq q'$, $s'$, sont assez petits.

Problème 2. — Soit un système de deux équations

$$\text{(II)} \qquad x_1 = 1 + \sum_{(i,j)\in I} a_{i,j}\, x_1^{\frac{k_{i,j}}{\gamma}}\, x_2^{\frac{l_{i,j}}{\gamma}}, \qquad x_2 = 1 + \sum_{(i,j)\in J} b_{i,j}\, x_1^{\frac{m_{i,j}}{\gamma}}\, x_2^{\frac{n_{i,j}}{\gamma}}$$

à coefficients complexes, où $k_{i,j}$, $l_{i,j}$, $m_{i,j}$, $n_{i,j}$, $\gamma$ appartiennent à $Z - \{0\}$. Déterminer (en fonction des $a_{i,j}$ et des $b_{i,j}$) la fonction $x_1^{\alpha/\gamma}\, x_2^{\beta/\gamma}$, $(\alpha, \beta) \in Z \times Z$, d'une solution $(x_1, x_2)$ du système (II), lorsque les $a_{i,j}$ et les $b_{i,j}$ sont assez petits.

Théorème 1. — *La solution du problème 2 entraîne celle du problème 1, grâce à un changement d'inconnues défini par des relations*

$$x_1 = H_1\, z_1^{p-r}\, z_2^{q-s}, \qquad x_2 = H_2\, z_1^{p'-r'}\, z_2^{q'-s'}$$

*où* $H_1$ *et* $H_2$ *sont fonctions des* $A_{i,j}$, $B_{i,j}$, $p$, $q$, $r$, $s$, $p'$, $q'$, $r'$, $s'$.

*Démonstration.* — Si $p \neq r$ (resp. $p = r$), posons

$$z_1 = \left(-\frac{A_{r,s}}{A_{p,q}}\right)^{\frac{1}{p-r}} t_1, \qquad z_2 = t_2 \qquad \left[\text{resp. } z_1 = t_1,\ z_2 = \left(-\frac{A_{r,s}}{A_{p,q}}\right)^{\frac{1}{q-s}} t_2\right];$$

dans les deux cas, la première équation du système (I) s'écrit

$$(1) \qquad t_1^{p-r} t_2^{q-s} = 1 + \sum_{i \neq p,r; j \neq q,s} A'_{i,j} t_1^{i-r} t_2^{j-s}.$$

De même, si $p' \neq r'$ (resp. $p' = r'$), posons

$$z_1 = \left(-\frac{B_{r',s'}}{B_{p',q'}}\right)^{\frac{1}{p'-r'}} u_1, \qquad z_2 = u_2 \qquad \left[\text{resp. } z_1 = u_1,\ z_2 = \left(-\frac{B_{r',s'}}{B_{p',q'}}\right)^{\frac{1}{q'-s'}} u_2\right];$$

dans les deux cas, la seconde équation du système (I) s'écrit

$$(2) \qquad u_1^{p'-r'} u_2^{q'-s'} = 1 + \sum_{i \neq p',r'; j \neq q',s'} B'_{i,j} u_1^{i-r'} u_2^{j-s'}.$$

Posons maintenant

$$x_1 = t_1^{p-r} t_2^{q-s}, \qquad x_2 = u_1^{p'-r'} u_2^{q'-s'}$$

et les équations (1) et (2) s'écriront respectivement

$$(3) \qquad x_1 = 1 + \sum_{i \neq p,r; j \neq q,s} A''_{i,j} x_1^{\frac{(q'-s')(i-r)-(p'-r')(j-s)}{\gamma}} x_2^{\frac{(p-r)(j-s)-(q-s)(i-r)}{\gamma}},$$

$$(4) \qquad x_2 = 1 + \sum_{(i \neq p',r'; j \neq q',s'} B''_{i,j} x_1^{\frac{(q'-s')(i-r')-(p'-r')(j-s')}{\gamma}} x_2^{\frac{(p-r)(j-s')-(q-s)(i-r')}{\gamma}}$$

et, $K_1$ et $K_2$ dépendant des $A_{i,j}$, $B_{i,j}$, $p$, $q$, $r$, $s$, $p'$, $q'$, $r'$, $s'$, on aura

$$z_1^{\lambda_1} z_2^{\lambda_2} = K_1^{\lambda_1} K_2^{\lambda_2} x_1^{\frac{\lambda_1(q'-s')-\lambda_2(p'-r')}{\gamma}} x_2^{\frac{\lambda_2(p-r)-\lambda_1(q-s)}{\gamma}}.$$

Les $A''_{i,j}$ et les $B''_{i,j}$ figurant dans les équations (3) et (4) tendent vers zéro quand les $A_{i,j}$ pour $i \neq p$, $r$ et $j \neq q$, $s$ ainsi que les $B_{i,j}$ pour $i \neq p'$, $r'$ et $j \neq q'$, $s'$ tendent vers zéro; dans ces conditions, certaines solutions du système [(3), (4)] tendent vers (1, 1).

Théorème 2. — *Pour toute solution* $(x_1, x_2)$ *du système* (II), *tendant vers* (1, 1) *quand les* $a_{i,j}$ *et les* $b_{i,j}$ *tendent vers zéro,* $x_1^{\alpha/\gamma}.\ x_2^{\beta/\gamma}$ *s'exprime par une combinaison linéaire, dont les coefficients sont des polynomes par rapport aux* $a_{i,j}$ *et aux* $b_{i,j}$, *de* $\gamma^{n(I)} + \gamma^{n(J)} + \gamma^{n(I)+n(J)}$ *fonctions hypergéométriques des variables* $\xi_{i,j} = a_{i,j}^{\gamma}$ et $\eta_{i,j} = b_{i,j}^{\gamma}$, *lorsque celles-ci sont assez petites.*

*Démonstration.* — Soient $y_1$ et $y_2$ deux constantes complexes. On écrit la série de Stieltjes (4) dans l'espace de deux variables complexes $x_1$ et $x_2$, en posant $s_1 = x_1 - y_1$, $s_2 = x_2 - y_2$, $h_1 = h_2 = 1$, $S = (y_1, y_2)$,

$$\varphi_1 = \sum_{(i,j) \in I} a_{i,j} x_1^{\frac{k_{i,j}}{\gamma}} x_2^{\frac{l_{i,j}}{\gamma}}, \qquad \varphi_2 = \sum_{(i,j) \in J} b_{i,j} x_1^{\frac{m_{i,j}}{\gamma}} x_2^{\frac{n_{i,j}}{\gamma}}, \qquad \psi = x_1^{\frac{\alpha}{\gamma}} x_2^{\frac{\beta}{\gamma}},$$

$\tilde{S} = (x_1, x_2) =$ solution du système d'équations $s_1 = \varphi_1$, $s_2 = \varphi_2$, tendant vers S quand les $a_{i,j}$ et les $b_{i,j}$ tendent vers zéro. La série converge pourvu qu'ils soient assez petits. On remplace ensuite $y_1$ (resp. $y_2$) par 1, donc $y_1^{1/\gamma}$

(resp. $y_2^{1/\gamma}$) par une puissance $\varepsilon^\mu$ (resp. $\varepsilon^\nu$) d'une racine $\gamma^{\text{ième}}$ primitive $\varepsilon$ de 1. On met en évidence la partie modulo $\gamma$ des exposants de $\varepsilon$, et l'on obtient des formules explicites qui seront indiquées dans une prochaine Note.

En utilisant un formalisme adéquat, on établit des formules explicites pour la résolution des systèmes d'un nombre quelconque d'équations algébriques. Ces formules seront publiées ultérieurement.

(*) Séance du 15 janvier 1962.
(1) H. POINCARÉ, *Acta Math.*, 9, 1887, p. 321-380; F. NORGUET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1264.
(2) *Math. Z.*, 26, 1927, p. 566-578.
(3) *Mh. Math. Phys.*, 45, 1937, p. 280-313 et 435.
(4) On utilise les mêmes notations que dans la Note citée en (1).

(*Institut de Mathématique, Palais de l'Université, Strasbourg.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur une équation fonctionnelle cyclique non linéaire.* Note (*) de MM. **Dragoslav S. Mitrinović** et **Slaviša B. Prešić**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On donne la solution générale d'une équation fonctionnelle cyclique d'une forme assez générale et qui se rencontre en géométrie.

Considérons l'équation fonctionnelle

$$(1)\qquad F(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_{2n-1}, x_{2n}) + F(x_1, x_3, x_4, \ldots, x_{2n}, x_2) + \ldots + F(x_1, x_{2n}, x_2, \ldots, x_{2n-2}, x_{2n-1}) = 0$$

qui est cyclique en variables $x_2, x_3, \ldots, x_{2n-1}, x_{2n}$. Sa solution est connue.

Toutes les fonctions qu'on considère dans cette Note sont des fonctions réelles des variables réelles.

L'équation (1), où

$$(2)\qquad \begin{aligned} &F(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_{2n-1}, x_{2n}) \\ &= \{ f(x_1, x_2) + f(x_3, x_4) + \ldots + f(x_{2k-1}, x_{2k}) \} \\ &\times \{ f(x_{2k+1}, x_{2k+2}) + f(x_{2k+3}, x_{2k+4}) + \ldots + f(x_{2n-1}, x_{2n}) \} \end{aligned}$$

sera nommée, dans ce qui suit, *équation* (F).

Théorème. — *La solution générale de l'équation* (F) *est la fonction suivante :*

$$(3)\qquad \begin{cases} f(u, v) = g(u)\, h(v) - g(v)\, h(u) & \text{pour } n = 2, \\ f(u, v) = h(v) - h(u) & \text{pour } n > 2, \end{cases}$$

*où* $g(u)$ *et* $h(u)$ *sont des fonctions réelles quelconques de la variable réelle* $u$.

La démonstration n'utilise pas la solution de (1).

*Démonstration.* — La fonction (3) est vraiment une solution de l'équation (F).

Inversement, nous allons prouver que toute solution de l'équation (F) a la forme (3).

Si l'on remplace dans l'équation (F) chaque variable par $u$, on trouve $f(u, u) = 0$ pour tout $u$.

La solution triviale $f(u, v) = 0$ de l'équation (F) est comprise dans (3). Dans ce qui suit, nous allons chercher les solutions non triviales $f(u, v)$ de l'équation (F). Pour chacune de ces solutions il existe au moins un couple $(a, b)$ des nombres réels différents tels que $f(a, b) \neq 0$.

En remplaçant, dans l'équation (F), $x_{2k+2}$ par $x_2$ et toutes les autres variables (sauf $x_2$ et $x_{2k+2}$) par $x_1$, il vient

$$(4)\qquad pf^2(x_1, x_2) + qf(x_1, x_2)\, f(x_2, x_1) + rf^2(x_2, x_1) = 0,$$

avec $p\ (> 0)$, $r\ (\geqq 0)$, $q$ nombres entiers.

La fonction $f(u, v) = h(v) - h(u)$ doit satisfaire à l'équation (4) pour toute fonction $h(u)$, ce qui conduit à $q = p + r$. Puisque l'équation (4) est vraie pour tous $x_1$ et $x_2$, on a aussi

$$pf^2(x_2, x_1) + qf(x_2, x_1)f(x_1, x_2) + rf^2(x_1, x_2) = 0. \tag{5}$$

Par addition des égalités (4) et (5), avec $q = p + r$, on obtient

$$f(x_1, x_2) + f(x_2, x_1) = 0. \tag{6}$$

Si $n = 2$ l'équation (F) a la forme suivante :

$$f(x_1, x_2)f(x_3, x_4) + f(x_1, x_3)f(x_4, x_2) + f(x_1, x_4)f(x_2, x_3) = 0. \tag{7}$$

Chaque solution non triviale de l'équation (7) est

$$f(x_3, x_4) = -\frac{f(a, x_3)}{f(a, b)}f(x_4, b) - \frac{f(a, x_4)}{f(a, b)}f(b, x_3). \tag{8}$$

En posant $f(a, x)/f(a, b) = g(x)$ et $f(b, x) = h(x)$, et mettant à profit la propriété (6), l'équation (8) devient

$$f(x_3, x_4) = g(x_3)h(x_4) - g(x_4)h(x_3),$$

ce qui démontre le théorème énoncé pour $n = 2$.

Considérons maintenant le cas où $k = 1$ et $n > 2$. Si l'on pose

$$x_3 = x_4 = \ldots = x_{2n-2} = x_1, \qquad x_{2n-1} = u, \qquad x_{2n} = v, \tag{9}$$

l'équation (F) prend la forme que voici :

$$f(x_1, x_2)f(u, v) + f(x_1, u)f(v, x_2) + f(x_1, v)f(x_2, x_1) + f(x_1, v)f(x_1, u) = 0.$$

Si l'on pose $x_1 = a$, $x_2 = b$ $[f(a, b) \neq 0]$ et applique la propriété (6), on trouve de la dernière équation

$$f(u, v) = \frac{f(a, u)}{f(a, b)}\{f(b, v) - f(a, v)\} + f(a, v). \tag{10}$$

Pour $v = b$ cette équation donne l'égalité

$$f(b, u) - f(a, u) = -f(a, b) \tag{11}$$

qui est valable pour tout $u$.

Grâce à (11) l'égalité (10) devient

$$f(u, v) = f(a, v) - f(a, u) = h(v) - h(u),$$

ce qui démontre le théorème pour $k = 1$ et $n > 2$.

Dans le cas où $k > 1$, l'équation (F) au moyen des substitutions (9) prend la forme

$$f(x_1, u)f(v, x_2) + f(x_1, v)f(x_1, u) + f(x_2, x_1)f(x_1, u) = 0.$$

Pour $x_1 = a$ et $u = b$, la dernière équation devient

$$f(v, x_2) = f(a, x_2) - f(a, v),$$

c'est-à-dire

$$f(u, v) = h(v) - h(u),$$

ce qui achève la démonstration du théorème.

*Remarque* 1. — On démontre dans la monographie de Ghermanescu [1] que la solution générale continue de l'équation fonctionnelle

$$(12) \qquad f(x_1, x_2, x_3) f(x_1, x_4, x_5) + f(x_1, x_3, x_4) f(x_1, x_2, x_5) + f(x_1, x_4, x_2) f(x_1, x_3, x_5) = 0$$

est la fonction

$$(13) \qquad f(u, v, w) = \mathrm{H}(u, v)\,\mathrm{G}(u, w) - \mathrm{H}(u, w)\,\mathrm{G}(u, v),$$

où H $(u, v)$ et G $(u, v)$ sont des fonctions continues quelconques.

Comme conséquence du théorème démontré (cas $n = 2$) il suit que la fonction (13), où H $(u, v)$ et G $(u, v)$ sont des fonctions arbitraires, est la solution générale de l'équation (12).

*Remarque* 2. — Dans une étude qui paraîtra ailleurs, nous pensons développer les résultats de cette Note et faire des extensions diverses.

Ainsi, par exemple, on démontre que l'équation (1), où $n = 2p$ et

$$\mathrm{F}(x_1, x_2, x_3 \ldots, x_{4p-1}, x_{4p}) = f(x_1, x_2) \{ f(x_{2p-2k+1}, x_{2p-2k+2}) + f(x_{2p+2k+1}, x_{2p+2k+2}) \} \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots, p-1),$$

admet comme solution générale $f(u, v) = h(v) - h(u)$.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

[1] M. Ghermanescu, *Ecuaţii funcţionale*, Bucarest, 1960, p. 428-430.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur les ouverts convexes par rapport à un opérateur différentiel.* Note (*) de M. **Bernard Malgrange**, présentée par M. Jean Leray.

*Notations.* — $\Omega$ désigne un ouvert $\mathbf{R}^n$, $\partial\Omega$ sa frontière. Les espaces $\mathcal{E}(\Omega)$, $\mathcal{E}'(\Omega)$, $\mathcal{D}'^k(\Omega)$ sont ceux de L. Schwartz [1]. Soit P un polynome à coefficients complexes à $n$ indéterminées, de degré $m$, et $p$ sa partie principale; soit $P(D) = P(\partial/\partial x_1, \ldots, \partial/\partial x_n)$ le polynome différentiel associé.

I. Théorème 1 [2]. — *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

1. $P(D)\,\mathcal{E}(\Omega) = \mathcal{E}(\Omega)$.

2. $\forall K$ *compact* $\subset \Omega$, $\exists K'$ *compact* $\subset \Omega$, *possédant la propriété suivante : les conditions* « $\varphi \in \mathcal{E}'(\Omega)$, $S[P(-D)\varphi] \subset K$ » *entraînent* « $S[\varphi] \subset K'$ » [3].

Par définition, nous dirons, avec L. Hörmander [4] que « $\Omega$ *est* P (D)-*convexe* » si les propriétés précédentes sont vérifiées.

*Remarque.* — Ces propriétés sont encore équivalentes aux suivantes :

1 *bis.* $H^1(\Omega, \mathcal{T}) = 0$, $\mathcal{T}$ désignant le faisceau des germes de solutions $\mathcal{C}^\infty$ de l'équation $P(D)f = 0$.

2 *bis.* $\forall \varphi \in \mathcal{E}'(\Omega)$, $d(S[\varphi], \partial\Omega) = d(S[P(-D)\varphi], \partial\Omega)$, $d$ désignant une distance invariante par translation dans $\mathbf{R}^n$ [4].

II. Supposons maintenant $p$ à coefficients réels, et faisons l'hypothèse suivante :

(V) Au voisinage de tout point $a \in \partial\Omega$, il existe une fonction $f$ de classe $\mathcal{C}^2$ avec $f'(a) \neq 0$ [5], et telle qu'on ait, au voisinage de $a$ : $\Omega = \{x \mid f(x) < 0\}$.

En un point $a$ caractéristique de $\partial\Omega$, i. e. si $p(f'(a)) = 0$, considérons l'expression suivante [dont le signe donne la position par rapport à $\Omega$ de la bicaractéristique issue de l'élément de contact $a$, $f'(a)$] :

$$L(a) = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(a) \frac{\partial p}{\partial \xi_i}(\lambda) \frac{\partial p}{\partial \xi_j}(\lambda) \qquad [\lambda = f'(a)].$$

Théorème 2. — *Supposons que, en tout point caractéristique* $a \in \partial\Omega$, *on ait* $L(a) > 0$. *Alors,* $\Omega$ *est* P (D)-*convexe* [4].

III. Établissons un résultat dans le sens opposé :

Théorème 3. — *Supposons* $\Omega$ P (D)-*convexe. En tout point caractéristique* $a \in \partial\Omega$, *on a* $L(a) \geq 0$.

Des exemples simples ($n = 2$, $P = X_1$) montrent qu'aucune des deux inégalités précédentes ne peut, en général, être améliorée.

*Démonstration du théorème* 3. — Supposons $0 \in \partial\Omega$, $p(f'(0)) = 0$, $L(0) < 0$. Soit $g$ une fonction analytique au voisinage de 0, vérifiant $g(0) = 0$, $g(x) > f(x)$ si $x \neq 0$, et telle que l'ouvert $\theta = \{x \mid g(x) < 0\}$ vérifie aussi $L(0) < 0$. On peut faire un changement analytique de coordonnées $x \to y$ tel que P (— D) soit transformé en un opérateur Q ($y$, D)

de partie principale $q(y, D) = \alpha(y)(\partial^m/\partial y_1^{m-1}\partial y_2) + r(y, D)$, $r$ étant de degré $\leq m-2$ en $\partial/\partial y_1$, $\alpha(0) \neq 0$, et tel que $\partial\theta$ ait pour équation $y_1 - y_2^2 = 0$ (6); en désignant par H l'ensemble $y_1 \leq 0$, on aura $H - \{0\} \subset \Omega$.

D'après un théorème classique de Goursat (7), il existe pour tout entier $k \geq m-2$ une fonction $h \neq 0$, analytique au voisinage de 0, et vérifiant

$$Q(y, D)\,h = 0; \qquad h(0, y_2, \ldots, y_n) = \ldots = \frac{\partial^k h}{\partial y_1^k}(0, y_2, \ldots, y_n) = 0.$$

La démonstration n'est donnée dans Goursat que pour $n = 2$; elle s'étend facilement au cas général : il suffit pour cela de résoudre le problème suivant, qui se traite par la méthode des majorantes :

$$Q(y, D)\,h = 0; \qquad h(0, y_2, \ldots, y_n) = \ldots = \frac{\partial^{m-2} h}{\partial y_1^{m-2}}(0, y_2, \ldots, y_n) = 0$$

et (par exemple)

$$h(y_1, 0, y_3, \ldots, y_n) = y_1^{k+1}.$$

Soit $h^-$ la fonction obtenue en remplaçant $h$ par 0 en dehors de H; en multipliant $h^-$ par une fonction à support compact convenable on obtient une fonction $\varphi$ qui vérifie (dans les coordonnées initiales) :

1. $S[P(-D)\varphi] \subset \Omega$.

2. $S[\varphi] - \{0\} \subset \Omega$, mais $S[\varphi] \not\subset \Omega$.

En considérant une famille convenable de translatées de $\varphi$, on trouve que la condition 2 du théorème 1 n'est pas vérifiée; donc $\Omega$ n'est pas P (D)-convexe.

IV. Plus généralement, les raisonnements précédents permettent d'établir ceci :

Soient $P(x, D)$ un opérateur différentiel linéaire à coefficients analytiques, et $p(x, D)$ sa partie principale qu'on suppose réelle; soit $\Omega$ un ouvert vérifiant (V) tel que P soit défini au voisinage de $\bar{\Omega}$, et supposons qu'en un point caractéristique $a \in \partial\Omega$ [i. e. $p(a, f'(a)) = 0$], on ait

$$\sum_i \frac{\partial p}{\partial x_i}(a, \lambda)\frac{\partial p}{\partial \xi_i}(a, \lambda) - \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(a)\frac{\partial p}{\partial \xi_i}(a, \lambda)\frac{\partial p}{\partial \xi_j}(a, \lambda) < 0 \qquad [\lambda = f'(a)].$$

Alors, il existe $f \in \mathcal{E}(\Omega)$ tel que, pour tout entier $k \geq 0$, on ait $f \notin P(x, D)\,\mathcal{D}'^k(\Omega)$ (on peut même prendre $f$ analytique dans $\Omega$).

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1950-1951.

(2) B. Malgrange, *Ann. Inst. Fourier*, 6, 1955-1956, p. 274-355.

(3) $S[\varphi]$ désigne le support de $\varphi$.

(4) L. Hörmander, *On the range of differential and convolution operators* (sous presse).

(5) $f'(a) = [df/dx_1(a), \ldots, df/dx_n(a)]$.

(6) J. Leray, *Bull. Soc. Math.*, 85, 1957, p. 389-429.

(7) *Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre*, Hermann, Paris, 1898.

GÉOMÉTRIE DIOPHANTIENNE. — *Sur les polyèdres rationnels homothétiques à n dimensions* (1). Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On démontre et précise la conjecture de la Note [30] : les nombres de points entiers intérieurs ou périphériques d'un tel polyèdre ont une fraction génératrice; ils sont donc des polynomes mixtes du rapport d'homothétie et satisfont des relations de récurrence simples.

*Définitions.* — Dans un réseau deux figures sont *congruentes*, si l'une se déduit de l'autre par une translation entière. $\{f(t)\}$ désigne le polynome ordonné $f(t)$, où toute puissance $t^s$ est remplacée par $t_{n-s}$. Le *dénominateur d'un point* A est l'indice $a$ du premier réseau associé $R_a$ dans lequel A est entier.

Théorème 1 (2). — *Soient $a$, $b$, $c$, ..., $l$ les dénominateurs des sommets d'un polyèdre k-dimensionnel, rationnel dans un réseau à k dimensions ou plus, et $j_n$ le nombre de points entiers intérieurs ou périphériques du polyèdre qui s'en déduit par l'homothétie* (O, $n$). *$j_n$ a une fraction génératrice*

$$\frac{f(t)}{(1-t^a)(1-t^b)\ldots(1-t^l)}=\sum jt^n,$$

*où le polynome du numérateur est de moindre degré que le dénominateur.*

1. *Cas du triangle.* — Soit dans le plan $x\,\omega y$ un triangle A $(\alpha/a,\ \alpha'/a)$ B$(\beta/b,\ \beta'/b)$ C$(\gamma'c,\ \gamma'/c)$, où $(\alpha,\ \alpha',\ a)=(\beta,\ \beta',\ b)=(\gamma,\ \gamma')$, $c=1$ puisque $a$, $b$, $c$ sont les dénominateurs des sommets ($a$, $b$, $c>0$). Considérons dans l'espace OX, OY, OZ les points C$(\alpha,\ \alpha',\ a)$, D$(\beta,\ \beta',\ b)$, E$(\gamma,\ \gamma',\ c)$. Sur les segments OC, OD, OE, qui ne portent d'autres points entiers que leurs extrémités, construisons le parallélépipède P. Soient $M_1$, $M_2$, ..., $M_s$ les points entiers intérieurs à P, plus les points entiers intérieurs aux faces issues de O, plus le point O. Tout point entier de l'espace est congruent d'un et d'un seul de ces points, dans le sous-réseau qui a P pour base. Les points entiers congruents à $M_r(X_r,\ Y_r,\ Z_r)$ ont pour cotes

$$Z=ka+k'b+k''c+Z_r\ (k,\ k',\ k''\ \text{entiers}).$$

Le plan parallèle à X O Y par $\omega$(o, o, $n$) coupe OC, OD, OE aux points $A_n$, $B_n$, $C_n$. Pour les points de la congruence $M_r$ intérieurs ou périphériques du triangle $A_n B_n C_n$, $k$, $k'$, $k''$ sont positifs ou nuls dans $Z=ka+k'b+k''c+Z_r$. Leur nombre $j_{n,r}$ est donc le coefficient de $t^n$ dans le développement de la fraction

$$\frac{t^{Z_r}}{(1-t^a)(1-t^b)(1-t^c)}=t^{Z_r}(1+t_a+t^{2a}+\ldots)(1+t^b+t^{2b}+\ldots)(1+t^c+t^{2c}+\ldots)=\sum j_{n,r}t^n.$$

Donc $j_n = \sum_{r=1}^{r=s} j_{n,r}$ est fourni par la fraction génératrice

$$\frac{\sum_{r=1}^{r=s} t^{\alpha_r}}{(1-t^a)(1-t^b)(1-t^c)} = \sum j_n t^n.$$

*Ce résultat reste vrai si le plan réticulaire* Q, *qui porte le triangle, figure dans un réseau* R *de plus de deux dimensions,* dans lequel *a, b, c* sont les dénominateurs de ses sommets. On sait en effet que les points entiers de R situés dans Q y forment un réseau, dans lequel *a, b, c* sont encore les dénominateurs des sommets du triangle.

*Le raisonnement précédent s'étend facilement à un simplexe k-dimensionnel* et en particulier à un segment de droite ($k = 1$).

2. *Cas d'un polygone convexe.* — Pour un pentagone A B C D E, par exemple,

$$j_n = j_n^{ABC} + j_n^{ACD} + j_n^{ADE} - j_n^{AC} - j_n^{AD}.$$

Comme

$$\sum j_n^{ABC} t^n = \frac{f(t)}{(1-t^a)(1-t^b)(1-t^c)} \quad \text{et} \quad \sum j_n^{AC} t^n = \frac{g(t)}{(1-t^a)(1-t^c)},$$

on voit que

$$\sum j_n t^n = \frac{F(t)}{(1-t^a)(1-t^b)(1-t^c)(1-t^d)(1-t^e)}.$$

3. *Cas d'un polygone quelconque.* — On le décompose en polygone convexes.

4. *Cas général.* — On décompose le polyèdre en simplexes de même dimension que lui.

*Remarques.* — 1° *La fraction génératrice d'un polyèdre* $P_n$ *à* $k$ *dimensions peut être simplifiée de manière que tout facteur* $1 - \theta t$ *de son dénominateur n'y figure qu'à la puissance* $k + 1$ *au plus,* sans quoi elle donnerait pour $j_n$ un polynome mixte de degré supérieur à $k$, ce qui est impossible, le volume de $P_n$ étant égal à celui de $P_1$ multiplié par $n^k$ [3].

2° La démonstration du théorème associe à tout simplexe à $k$ dimensions un parallélotope entier P à $k + 1$ dimensions, plongé dans un réseau $(k + 1)$-dimensionnel R. Si P ne porte d'autres points entiers intérieurs ou périphériques que ses sommets, c'est-à-dire *si* P *est une base de* R, *la fraction génératrice du simplexe est* $1/(1 - t^a)(1 - t^b) \ldots (1 - t^l)$.

3° Pour un triangle $A(\alpha/a, \alpha'/a)$ $B(\beta/b, \beta'/b)$ $C(\gamma/c, \gamma'/c)$ et sa fraction génératrice $f(t)/1 - t^a)(1 - t^b)(1 - t^c)'$

$$f(1) = \begin{vmatrix} \alpha & \alpha' & a \\ \beta & \beta' & b \\ \gamma & \gamma' & c \end{vmatrix} = \Delta.$$

le déterminant $\Delta$ étant pris en valeur absolue, car le nombre des points $M_1, M_2, \ldots, M_s$ (démonstration 1) est égal au volume réticulaire $\Delta$ du parallélépipède P. Généralisation immédiate pour un simplexe. Cette remarque *sert au contrôle du calcul de $f(t)$ pour un simplexe.*

THÉORÈME 2. — *Le nombre $p_n$ de points entiers périphériques du polyèdre $P_n$ a aussi une fraction génératrice de la forme*

$$\frac{f(t)}{(1-t^a)(1-t^b)\ldots(1-t^l)}=\sum p_n t^n,$$

*qui est simplifiable de manière que tout facteur $1-\theta t$ du dénominateur n'y figure qu'à la puissance $k$ (dimension de $P_n$) au plus.*

Démonstration analogue.

Des théorèmes 1 et 2 résulte :

THÉORÈME 3. — *Le nombre $i_n = j_n - p_n$ de points entiers intérieurs au polyèdre $P_n$ a aussi une fraction génératrice, de même forme que $j_n$. $i_n$, $j_n$ et $p_n$ satisfont la même relation de récurrence* $\{(1-i^a)(1-i^b)\ldots(1-i^l)\}=0$.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) Suite des Notes [30], [34], [35], *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 651, 1261 et 1544.
Signalons que dans [34], Ex. 3, *il faut lire* $nX + nY - 2Z - V = 0$, X, Y, Z, T, $V \geq 0$, *au lieu de* $nX + nY - 2Z + T = 0$, X, Y, Z, $T \geq 0$.

(2) *Les théorèmes* 4, 5, 6 *de* [30] *et* 2 *de* [35], *qui résultent de ce théorème, ne sont donc plus conjecturaux.*

(3) Rappelons qu'on peut encore abaisser le degré du dénominateur D par le théorème conjectural 1 de [31] (252, 1961, p. 829) : si tous les éléments à $q$ dimensions de P sont réticulaires, tout facteur $1-\theta t$, autre que $1-t$, doit figurer dans D à la puissance $q$ au plus.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Pointes de trafic et files d'attente.* Note (*) de M. **Edgar Baticle**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. Nous supposons que les éléments du trafic sont indépendants, que leurs arrivées dépendent uniquement du hasard, ou, tout au moins, ont une distribution uniforme.

Sur une demi-droite, nous portons, à partir de l'origine, les intensités successives du trafic, en nombre de $n$, qui se produisent pendant le laps de temps envisagé (heure, jour, mois, etc.). Le segment résultant contiendra $n-1$ points.

Considérons sur ce segment un intervalle de longueur $mx$, $m$ étant la moyenne des intensités, c'est-à-dire le *débit moyen*. La probabilité qu'un point ne se trouve pas dans $mx$ est $(1-mx/mn) = (1-x/n)$.

En raison de l'hypothèse de l'indépendance, la probabilité pour qu'aucun des $n-1$ points ne s'y trouve est $(1-x/n)^{n-1}$ : c'est la probabilité pour qu'un débit soit égal ou supérieur à $mx$. Si $x$ est une valeur certaine de la variable aléatoire X, on aura

$$\Pr(X \geqq x) = \left(1-\frac{x}{n}\right)^{n-1} = G(x).$$

Comme il y a $n$ débits possibles, le nombre probable des débits égaux ou supérieurs à $mx$ sera $z = n(1-x/n)^{n-1}$.

Si l'on se fixe $z$, on a une équation qui donne la borne inférieure du débit susceptible de se produire $z$ fois pendant le laps de temps envisagé.

La valeur la plus intéressante de ce débit est celle qu'on obtient en ajoutant à cette borne inférieure l'espérance mathématique conditionnelle de son écart avec les débits qui lui sont supérieurs, soit

$$m\int_{x_z}^{n}(x-x_z)\frac{dG(x)}{G(x_z)} = \frac{m}{G(x_z)}\left(1-\frac{x_z}{n}\right)^{n}.$$

Dans le cas, qui se présentera le plus souvent dans les applications, où $n$ est suffisamment grand et $x$ suffisamment petit pour qu'on puisse confondre $(1-x/n)^{n-1}$ avec $e^{-x}$, l'équation $z=(1-x/n)^{n-1}$ aura pour solution : $x = \mathrm{L}\, n/z$ et l'on aura $\mathrm{E}[x-x_z] = 1-x_z/n$.

On peut conclure de là que la pointe de la somme de $n$ débits a pour valeur probable $mz[(1-1/n)\,\mathrm{L}n/z+1]$.

2. Nous nous proposons maintenant de montrer que ces considérations permettent d'élaborer une théorie simplifiée des files d'attente.

Nous supposons que chaque élément de trafic doit être immobilisé pendant la fraction $1/n$ de la durée totale du trafic envisagée et nous appelons $k$ le nombre des postes d'immobilisation.

Dans chaque intervalle d'immobilisation $k$ éléments de trafic sont libérés : il en résulte qu'à « l'époque » $z$, il existe un reliquat donné par l'expression $R_z = mz[(1-1/n)\ \mathrm{L}n/z + 1 - k/m]$, qui n'est autre que la file d'attente probable à cette époque.

Le nombre d'intervalles $z$ de cette formule représente des intervalles consécutifs : la probabilité d'une telle suite est celle d'avoir dans une série de $n$ événements répartis au hasard une succession de $z$ événements déterminés.

Si l'on isole ces $z$ événements, ce qui peut se faire de $n!$ manières, il reste après chaque prélèvement $(n-z)!$ arrangements possibles, au lieu de $n!$ : la probabilité cherchée est donc

$$\frac{z!\,(n-z)!}{n!}, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{1.2.3\ldots z}{n\,(n-1)\,(n-2)\ldots(n-z+1)}$$

Le reliquat s'annule pour $z$ solution de $(n-1/n)\ \mathrm{L}n/z + 1 - k/m = 0$ et son maximum a lieu pour $z$ solution de $(n-1/n)\ \mathrm{L}n/z = (k/m) - (1/n)$ ou approximativement : $z = ne^{-k/m}$.

Ce maximum peut correspondre à une valeur de $z$ relativement élevée, ayant une très petite probabilité; aussi conviendra-t-il, pratiquement, de s'arrêter à une valeur de $z$ dont la probabilité puisse être considérée comme négligeable. A cette valeur de $z$ correspond une file d'attente $R_z$ et une durée maximale d'attente probable égale à $R_z/k$ intervalles d'immobilisation.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la régression d'une variable aléatoire par rapport à une fonction aléatoire.* Note de M. **Jean Legoupil**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Théorème 1. — *Si la variable aléatoire* Y *a un moment du deuxième ordre, si* $\rho(t)$ *est une fonction certaine quelconque appartenant à un certain ensemble* $\mathcal{E}$ *de fonctions, si* $X(t)$ *est une fonction aléatoire de t définie sur* T *telle que* $\int_T \rho(t)\, X(t)\, dt$ *existe en un certain sens* S, *et ait un moment du deuxième ordre, si* $(E(X(t))$ *existe et si* $\int_T \rho(t)\, E(X(t))\, dt$ *existe et est égal à* $E\left[\int_T \rho(t)\, X(t)\, dt\right]$ *(quel que soit* $\rho(t) \in \mathcal{E}$*), on a*

$$E\left[Y - \alpha_0 - \int_T \rho(t)\, X(t)\, dt\right]^2 \geqq E\left[Y - E(Y) - \int_T \rho(t)\, |X(t) - E(X(t))|\, dt\right]^2,$$

*l'égalité n'étant vérifiée que si*

$$\alpha_0 = E(Y) - \int_T \rho(t)\, E(X(t))\, dt.$$

*La borne inférieure pour tous les* $\alpha_0$ *et tous les* $\rho(t)$ *de*

$$E\left[Y - \alpha_0 - \int_T \rho(t)\, X(t)\, dt\right]^2$$

*est égale à la borne inférieure pour tous les* $\rho(t)$ $(\in \mathcal{E})$ *de*

$$E\left[Y - E(Y) - \int_T \rho(t)\, |X(t) - E(X(t))|\right] dt^2.$$

Théorème II. — *Soit* Y *une variable aléatoire ayant un moment du deuxième ordre, soit* $X(t)$ *une fonction aléatoire définie sur* T *ayant un moment du deuxième ordre, nous supposons que* $E(X(t))$ *et* $E(YX(t)) \in L_2(T)$,

$$E(X(t)\, X(t')) \in L_2(T \times T),$$

*Si de plus, quel que soit* $\rho(t) \in L_2(T) \int_T (t)\, X(t)\, dt$ *existe en un certain sens* S *et a un moment du deuxième ordre égal à*

$$\iint_{T\times T} \rho(t)\, \rho(t')\, E(X(t)\, X(t'))\, dt\, dt'$$

$$si \quad \int_T \rho(t)\, E(X(t))\, dt = E\left[\int_T \rho(t)\, X(t)\, dt\right],$$

$$si \quad \int_T \rho(t)\, E(YX(t))\, dt = E\left[Y \int_T \rho(t)\, X(t)\, dt\right].$$

*Soient* $\lambda_i$ *et* $\psi_i(t)$ *les valeurs propres et les fonctions propres de*

$$E[|X(t) - E(X(t))|.|X(t') - E(X(t'))|],$$

$f_i$ *les coefficients de Fourier de*

$$E[|Y - E(Y)|.|X(t') - E(X(t'))|]$$

*relativement aux* $\psi_i(t')$.

*Soit*

$$Y_x = E(Y) + \sum_i \lambda_i f_i \int_T \psi_i(t)[X(t) - E(X))] dt$$

(*convergence en moyenne quadratique, l'intégrale étant entendue au sens* S).

*Soit* B *la borne inférieure précise de*

$$E\left[Y - \alpha_0 - \int_T \rho(t) X(t) dt\right]^2$$

*et de*

$$E\left[Y - E(Y) - \int_T \rho(t)[X(t) - E(X(t))] dt\right]^2$$

*pour tous les* $\alpha_0$ *et tous les* $\rho(t) \in L_2(T)$; *on a*

1° $$B = E[Y - Y_x]^2 = E[Y - E(Y)]^2 - \sum_i \lambda_i f_i^2.$$

2° *Pour toute suite de fonctions* $\rho_n(t) \in L_2(T)$ *telle que*

$$E\left[Y - E(Y) - \int_T \rho_n(t)[X(t) - E(X(t))] dt\right]^2 \to B,$$

$$E(Y) + \int_T \rho_n(t)[X(t) - E(X(t))] dt$$

*converge en moyenne quadratique vers* $Y_x$.

Théorème III. — *Si* Y *et* X (*t*) *vérifient les hypothèses du théorème* II, *pour toutes les suites* $\alpha_{0,n}$ *et* $\rho_n(t)$ ($\in L_2(T)$) *telles que*

$$E\left[Y - \alpha_{0,n} - \int_T \rho_n(t) X(t) dt\right]^2 \to B \quad \text{quand} \quad n \to +\infty,$$

*on a*

1° $$E\left[Y - E(Y) - \int_T \rho_n(t)|X(t) - E(X(t))| dt\right]^2 \to B.$$

2° $\alpha_{0,n} + \int_T \rho_n(t) X(t) dt$ *converge en moyenne quadratique vers* $Y_x$ *quand* $n \to +\infty$.

3° *S'il existe* $\alpha_0$ *et* $\rho(t) \in L_2(T)$ *tel que*

$$E\left[Y - \alpha_0 - \int_T \rho(t) X(t) dt\right]^2 = B,$$

$\alpha_0 + \int_T \rho(t) X(t) dt$ *est alors égal à* $Y_x$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sondes de pression totale de faibles dimensions peu sensibles à l'orientation.* Note (*) de M. **Marcel Barat**, présentée par M. Joseph Pérès.

La détermination correcte des pressions totales dans les écoulements fortement turbulents, notamment dans les jets, nécessite l'utilisation de sondes peu sensibles à l'angle d'attaque.

Les dimensions de ces sondes doivent être faibles par rapport à l'échelle de la turbulence, la mesure devant être considérée comme ponctuelle.

La réalisation de sondes du type Kiel devient délicate pour des dimensions réduites; les orifices d'aspiration étant situés assez loin de l'étrave, le fonctionnement de ces sondes en régime turbulent n'est pas analogue à celui obtenu en modifiant l'angle d'attaque dans un écoulement uniforme non turbulent.

Nous avons réalisé deux types de sondes dont les caractéristiques sont sensiblement équivalentes à celles des sondes du type Kiel, leur réalisation reste simple, la mesure effectuée pouvant être considérée comme ponctuelle.

*Type* I. — Ce type de sonde dérive de la forme cylindrique biseautée intérieurement dont l'insensibilité à l'angle d'attaque $\theta$ est supérieure aux formes biseautées extérieurement.

Une très nette amélioration des caractéristiques de ces sondes est réalisée en perçant une série d'orifices d'aspiration suivant une section droite située à une distance $l$ de l'étrave.

Nous avons adopté une valeur $l/D = 0{,}38$, D étant le diamètre extérieur de la sonde. On peut admettre dans ce cas que les vecteurs vitesses contenus dans un cylindre de diamètre D et de longueur $l$ sont en phase et de même intensité.

L'influence de l'angle $\alpha$ reste faible pour des valeurs comprises entre 10 et 30 grades.

Le rapport $d/D$, $d$ étant le diamètre intérieur de la sonde, doit être choisi assez faible, soit $d/D = 0{,}25$.

Le rapport $s/S$ le plus favorable est de l'ordre de 0,25, $s$ étant la surface des orifices d'aspiration, S la surface d'une section droite de la sonde.

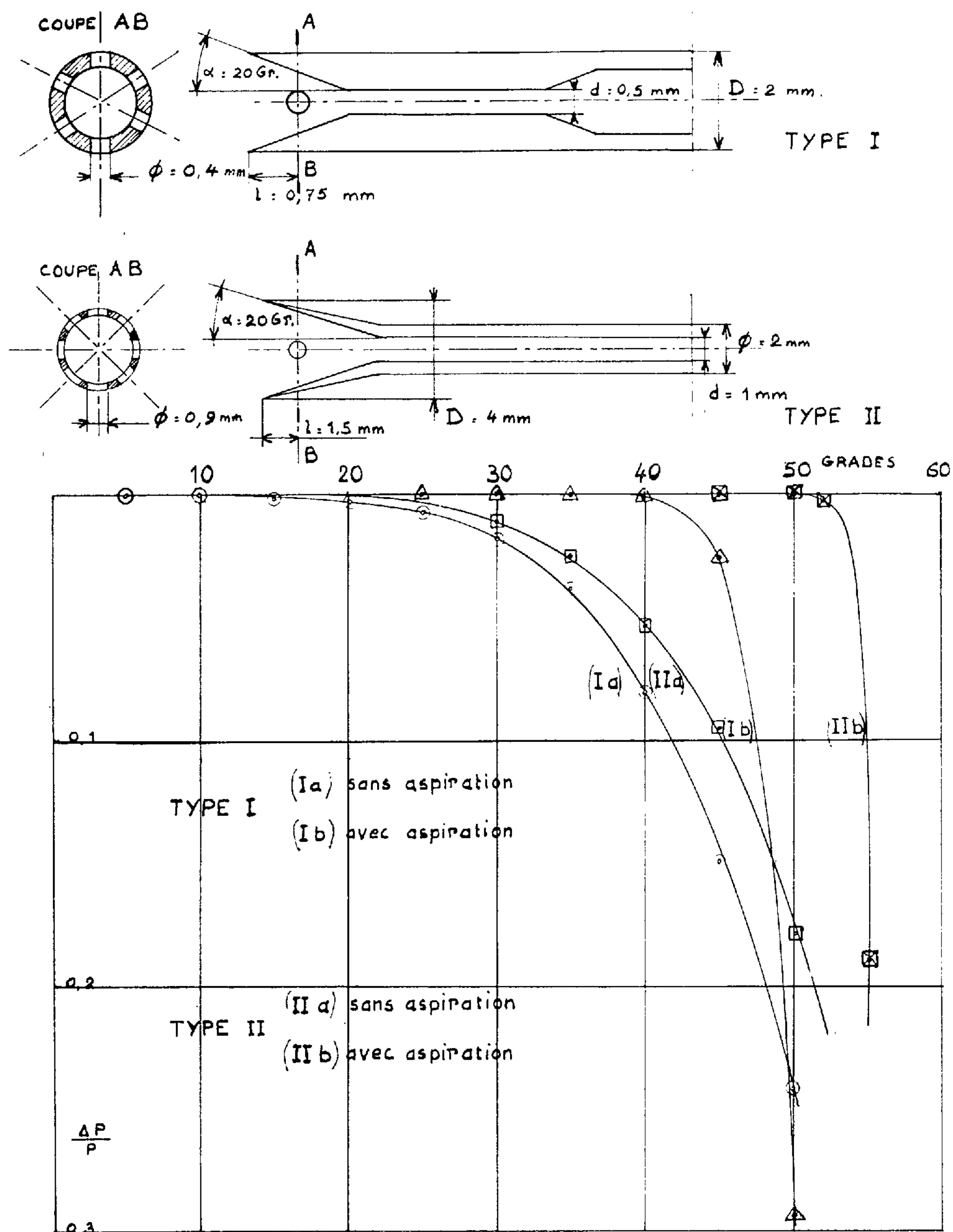
Contrairement à ce qui se produit pour les sondes du type Kiel, si l'on augmente exagérément la surface des orifices d'aspiration le résultat obtenu est défavorable.

La courbe I*a* représente l'étalonnage en fonction de l'angle $\theta$ d'une sonde conforme au schéma du type I mais sans orifice d'aspiration.

La courbe I*b* représente l'étalonnage d'une sonde semblable comportant six orifices d'aspiration; P étant la pression totale régnant à l'amont de la sonde au sein d'un écoulement uniforme, non turbulent, de vitesse $U = 40$ m/s, $\Delta P = P - P_m$, $P_m$ étant la pression totale mesurée pour un angle $\theta$.

Le diamètre extérieur de ces sondes est D = 2 mm.

Nous avons pu réaliser une sonde semblable dont les caractéristiques sont identiques, ayant un diamètre extérieur D = 1 mm.




*Type II.* — L'analyse des caractéristiques de sondes cylindriques, biseautées intérieurement et extérieurement, montre une influence très nette de la configuration géométrique extérieure située à l'aval de l'orifice de prise de pression. Cette remarque nous a conduit à essayer diverses formes d'étrave dérivées d'une forme en entonnoir.

Sans aspiration, l'insensibilité s'est révélée légèrement supérieure à celle des prises correspondantes du type I. On observe également une nette amélioration des caractéristiques en perçant une série d'orifices suivant une section droite.

L'influence de l'angle $\alpha$ reste faible pour des valeurs comprises entre 10 et 30 grades.

Les rapports $l/D = 0,38$ et $d/D = 0,25$ ont été adoptés.

Le rapport optimal $s/S = 0,40$ est supérieur à celui des sondes du type I.

La courbe II*a* représente l'étalonnage d'une sonde conforme au schéma du type II, mais sans aspiration.

La courbe II*b* représente l'étalonnage d'une sonde semblable comportant huit orifices d'aspiration.

Le diamètre extérieur de ces sondes est $D = 4$ mm.

Ces sondes sont d'une fabrication plus délicate que les précédentes Nous avons pu néanmoins, réaliser une sonde semblable ayant un diamètre extérieur $D = 2$ mm, dont les caractéristiques sont identiques.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

HYDRAULIQUE. — *Méthode graphique « Oscillation en masse » pour l'étude du fonctionnement des réservoirs d'air. Exemple d'application.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Désiré Le Gourières**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une précédente Note [1], nous avons montré que l'équation des forces vives permet de déterminer à l'instant $t + \Delta t$, un lieu du point représentatif de l'extrémité d'une conduite, connaissant au même instant, un lieu du point représentatif de l'autre extrémité et les points de fonctionnement relatifs à ces deux sections à l'instant $t$ précédent.

Dans ce qui suit, nous allons préciser quelques propriétés de la caractéristique G(V) du réservoir d'air. Nous verrons ensuite un exemple d'application de la méthode d'oscillation en masse.

Caractéristique G(V) du réservoir d'air. — Nous désignons sous cette équation, la courbe donnant la hauteur piézométrique à la base du réservoir d'air en fonction du volume occupé par l'air.

Le point courant M de cette courbe est tel que si $\overline{AB}$ représente, pour le volume V, la cote du plan d'eau dans le réservoir d'air par rapport au plan de référence adopté et $\overline{BM}$ la pression correspondante de l'air comptée au-dessus de la pression atmosphérique, on a $\overline{AM} = \overline{AB} + \overline{BM}$ (*fig.* 1).

Cette caractéristique permet, connaissant le point de fonctionnement, à l'instant $t$ à la base du réservoir d'air $r_t$ de déterminer le point représentatif correspondant à l'instant $t + \Delta t$.

Il suffit pour cela de lui adjoindre une droite d'équation $\Delta V = -q\,\Delta t$. Supposons connu, en effet, le débit à l'instant $t + \Delta t$.

La droite d'équation $\Delta V = -q\,\Delta t$ (*fig.* 2) donne immédiatement, par simple lecture, pour le débit $q = (q_t + q_{t+\Delta t})/2$ la variation de volume $\Delta V$ correspondante.

En reportant à partir de $V_t$, la valeur de $\Delta V$ dans le sens positif ou négatif suivant le cas, on obtient le volume d'air à l'instant $t + \Delta t$ et par simple lecture de la courbe G(V) la hauteur piézométrique correspondante.

Il en résulte que l'horizontale qui passe par le point de la courbe G(V) d'abscisse $V_{t+\Delta t}$ coupe dans le diagramme 2, la verticale d'abscisse $q_{t+\Delta t}$ supposé, au point $r_{t+\Delta t}$ supposé.

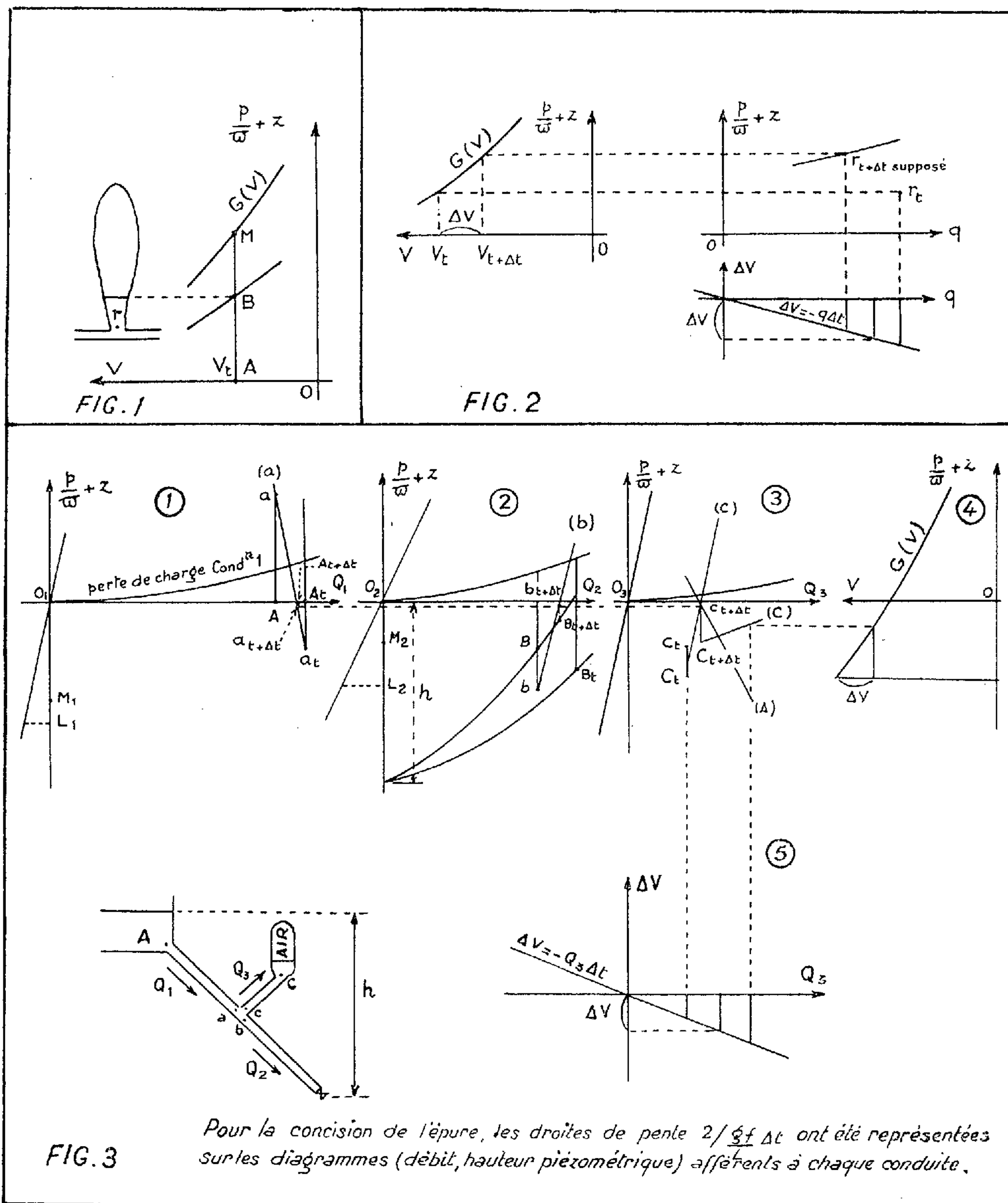
En recommençant pour diverses valeurs de $q$, on détermine plusieurs points $r$ et en les joignant le lieu du point $r_{t+\Delta t}$ cherché.

Exemple. Application. — Considérons l'installation représentée (*fig.* 3).

Soient $L_1$, $L_2$, $L_3$, $f_1$, $f_2$, $f_3$ les longueurs et les sections des conduites n^os 1, 2, 3. On se propose d'étudier le fonctionnement du réservoir d'air consécutivement à une fermeture lente de la vanne de commande B.

Nous prendrons respectivement comme plan et pression de référence le niveau de la retenue amont et la pression atmosphérique $p_0$.

Tracé de l'épure. — Sur un ensemble des systèmes n$^{os}$ 1, 2 et 3, traçons les courbes de variation des pertes de charge en fonction du débit




*Pour la concision de l'épure, les droites de pente 2/gf Δt ont été représentées sur les diagrammes (débit, hauteur piézométrique) afférents à chaque conduite.*

pour les conduites n$^{os}$ 1, 2, 3. Portons en outre sur les axes n° 2, les paraboles de fermeture de la vanne B. Enfin, sur un système d'axes n° 4, traçons la caractéristique du réservoir d'air, courbe donnant en fonction du volume occupé par l'air, la hauteur piézométrique en C comptée à partir de la hauteur piézométrique de référence et sur un système d'axes n° 5, la droite d'équation $\Delta V = -Q_3\,\Delta t$.

*a. Remarques préliminaires.* — 1° Le lieu des points de fonctionnement en A est représenté sur le graphique 1 par l'axe $OQ_1$. Ces points sont, en effet, caractérisés par une hauteur piézométrique nulle.

2° Un lieu des points de fonctionnement en B est représenté sur le graphique 2 par les paraboles de fermeture de la vanne B.

3° Les points $a$, $b$, $c$ sont caractérisés par une pression identique à chaque instant et, par conséquent, par une même hauteur piézométrique.

Les débits à la bifurcation sont en outre liés par la relation : $Q_3 = Q_1 - Q_2$.

*b. Détermination des points de fonctionnement à l'instant* $t + \Delta t$ *connaissant les points représentatifs à l'instant* $t$ : $A_t$, $B_t$, $C_t$, $a_t$, $b_t$, $c_t$. — Le point $C_t$ étant connu : la caractéristique G(V) permet comme indiqué ci-dessus, de déterminer un lieu (C) du point $C_{t+\Delta t}$.

Lieu des points $a_{t+\Delta t}$, $b_{t+\Delta t}$, $c_{t+\Delta t}$ : la relation vectorielle traduisant l'équation des forces vives fournit un premier lieu de ces différents points.

Le lieu ($a$) de $a_{t+\Delta t}$ se déduit de l'axe $OQ_1$, lieu du point $A_{t+\Delta t}$; le lieu ($b$) de $b_{t+\Delta t}$, de la parabole de fermeture à l'instant $t + \Delta t$, lieu du point $B_{t+\Delta t}$, le lieu ($c$) de $c_{t+\Delta t}$ de la courbe (C), lieu du point $C_{t+\Delta t}$.

Détermination de $a_{t+\Delta t}$, $b_{t+\Delta t}$, $c_{t+\Delta t}$ : les ordonnées de ces divers points étant identiques et leurs abscisses liées par la relation $Q_3 = Q_1 - Q_2$, un second lieu ($\Delta$) de $c_{t+\Delta t}$ est obtenu en retranchant, à ordonnées égales, les abscisses des lieux ($a$) et ($b$).

Le point $c_{t+\Delta t}$ devant se trouver simultanément sur les lieux ($c$) et ($\Delta$), se situe forcément à leur intersection.

L'horizontale de même ordonnée coupe les lieux ($a$) et ($b$) en $a_{t+\Delta t}$ et $b_{t+\Delta t}$.

Détermination de $A_{t+\Delta t}$, $B_{t+\Delta t}$, $C_{t+\Delta t}$ : Le débit est identique, à un instant donné, en tous les points d'une même conduite.

$A_{t+\Delta t}$ se trouve, de ce fait, à l'intersection de la verticale issue de $a_{t+\Delta t}$ et de l'axe $OQ_1$; $B_{t+\Delta t}$, à l'intersection de la verticale passant par $b_{t+\Delta t}$ et de la parabole de fermeture à l'instant $t + \Delta t$; $c_{t+\Delta t}$ à l'intersection de la verticale issue de $c_{t+\Delta t}$ et du lieu (C).

CONCLUSION. — $A_{t+\Delta t}$, $B_{t+\Delta t}$, $C_{t+\Delta t}$, $a_{t+\Delta t}$, $b_{t+\Delta t}$, $c_{t+\Delta t}$ étant déterminés, on se retrouve pour la poursuite du problème, dans les mêmes conditions qu'à l'instant $t$.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2639.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un capteur de faibles pressions à court temps de réponse.* Note (*) de MM. **Pierre Thureau** et **Bernard Lemière**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'effet transversal élevé constaté dans l'extensométrie de certaines couches minces résistantes ([1]), ([2]), permet d'envisager la réalisation de capteurs différentiels de pression de grande sensibilité et de court temps de réponse. Nous avons orienté une première réalisation, en vue de l'adapter à un microtube de Pitot pour la mesure de faibles vitesses d'écoulements fluides rapidement variables.

La partie active de la sonde est constituée par une membrane de Mylar de 20 μ d'épaisseur sur laquelle on dépose *recto verso* sous forme de pont, un dépôt de bismuth de 1 000 Å environ d'épaisseur (*fig.* 1). Les connexions entre les quatre branches du pont sont réalisées par perçage de la membrane de Mylar et dépôt sur les trous d'une goutte de laque conductrice. La membrane est ensuite montée sur un cadre qui constitue la charpente du capteur (*fig.* 2). Deux couvercles, partiellement encastrés pour réduire les volumes, ferment les cavités qui seront reliées chacune à une prise de pression.

*Essais statiques.* — La figure 3 représente la réponse statique du capteur de pression. La mesure s'opère avec un galvanomètre inséré dans une diagonale du pont préalablement équilibré. La réponse est linéaire dans l'intervalle — 2, + 2 mbars et le phénomène est réversible.

*Essais dynamiques.* — Nous avons étudié la réponse en impulsions à l'aide du dispositif suivant : Une chambre $CH_1$ de 2 $cm^3$ est gonflée à 1 $kg/cm^2$ environ, jusqu'à rupture d'une mince membrane de Mylar qui la

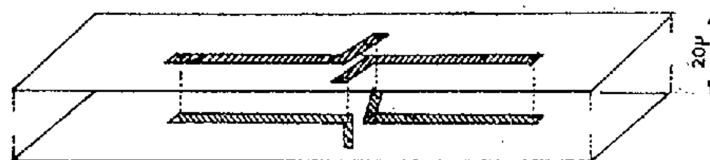



Fig. 1.

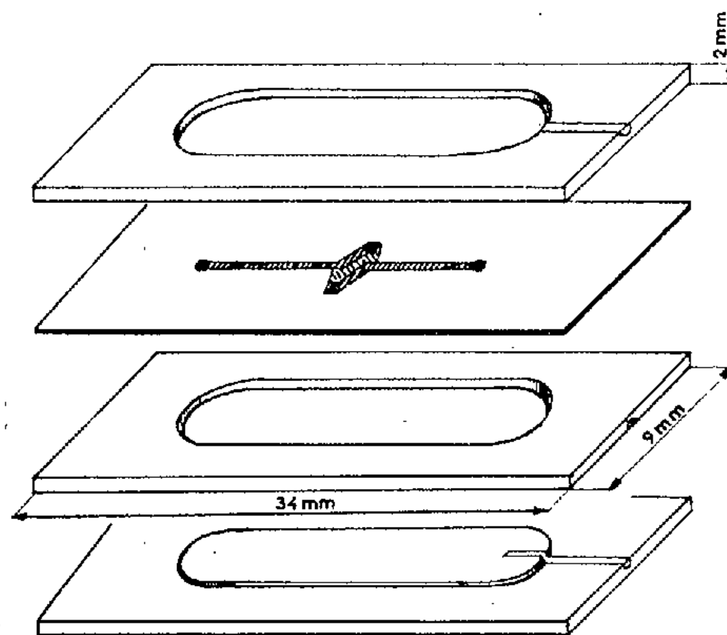



Fig. 2.

sépare d'une autre chambre cylindrique $CH_2$ de 1 000 cm³. On dispose ainsi dans la chambre, sur laquelle est branchée l'une des prises, d'une pression d'environ 2 mbars qui s'établit rapidement. Le déséquilibre du pont est

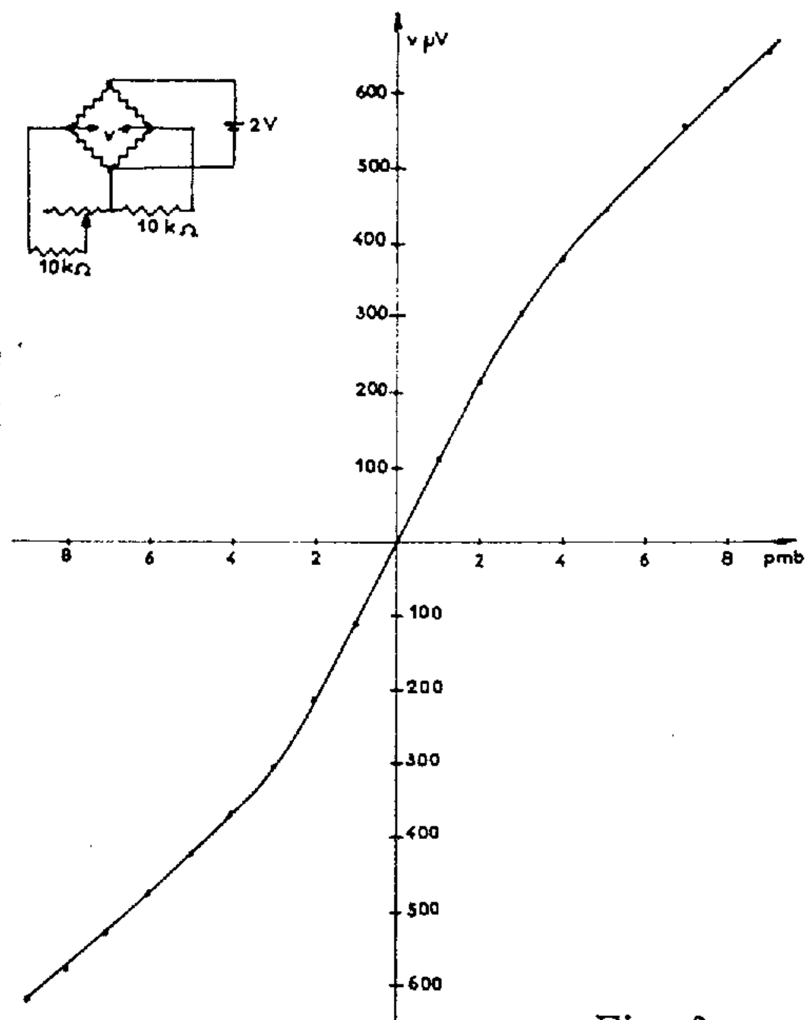



Fig. 3.

repris cette fois par un amplificateur qui attaque un oscillographe à entrées symétriques. La chambre $CH_2$ est recouverte intérieurement de feutre de façon que ses oscillations libres soient amorties (*fig.* 4 et 5).

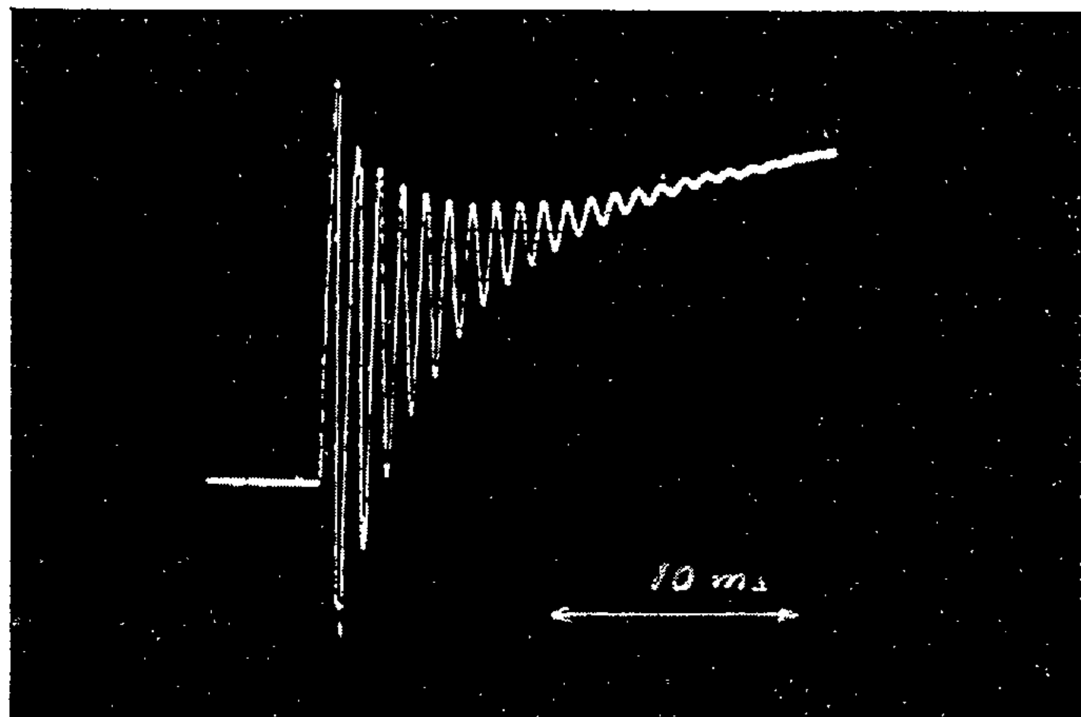



Fig. 4.

La réponse dynamique est très satisfaisante, mais les oscillations libres compliquent son interprétation. Nous avons obtenu une impulsion plus caractéristique, en ouvrant le fond de la chambre et en la prolongeant par un long tube, de façon à retarder le retour des réflexions. Après

le passage de l'onde de pression, on retombe cette fois à la pression extérieure, contrairement à ce qui se passait pour les expériences précédentes (*fig.* 6).

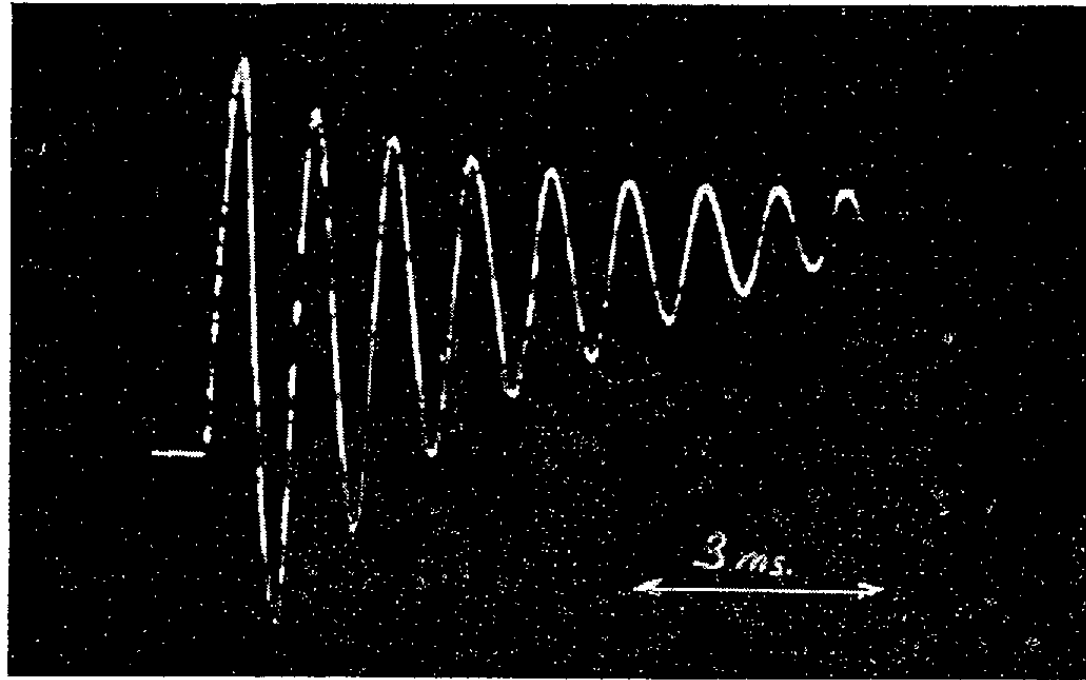



Fig. 5.

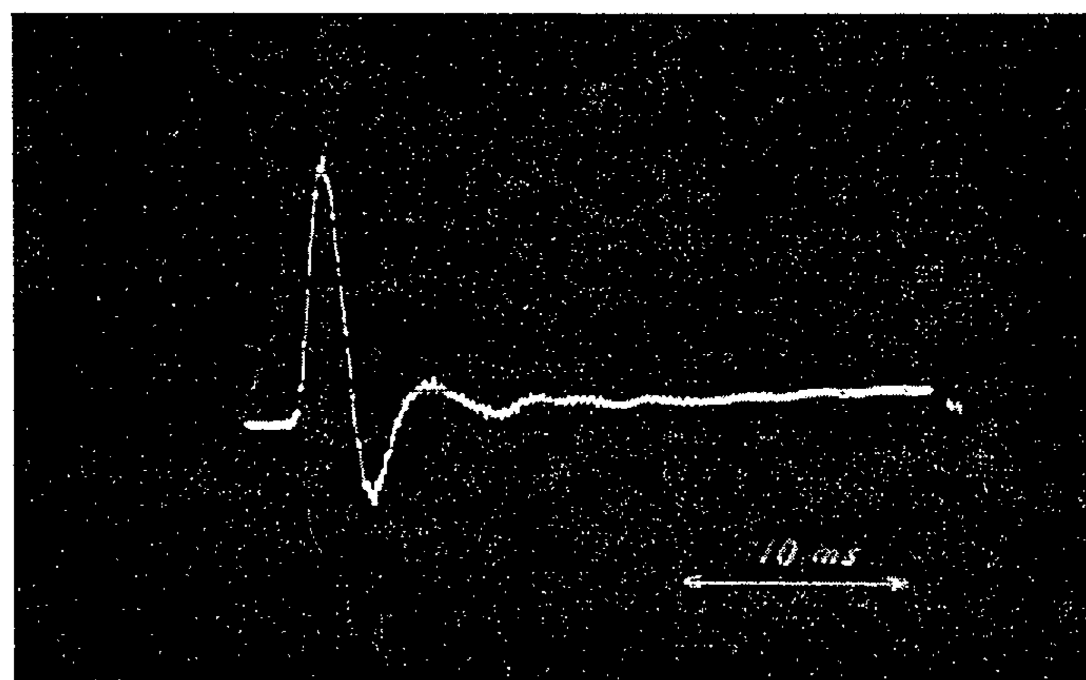



Fig. 6.

Sur ce dernier oscillogramme, on remarque les oscillations propres de la membrane (fréquence environ 15 kHz). Pour contrôler cette fréquence propre, nous avons excité une des entrées du capteur par un haut-parleur (ionophone) et pu déceler une résonance marquée à 16 500 Hz environ.

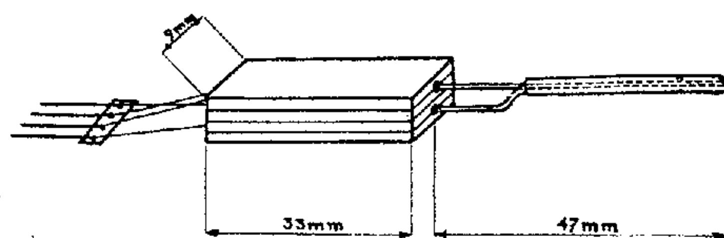



Fig. 7.

Les vibrations sont perceptibles de façon sensible jusqu'à 50 kHz, avec la prise directe comme avec le tube de Pitot.

La figure 7 donne une vue schématique de l'ensemble complet.

(*) Séance du 3 janvier 1962.
(1) P. Thureau, B. Lemière et A. Colombani, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1618.
(2) B. Laniepce, A. Colombani et P. Thureau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1919.

ASTROPHYSIQUE. — *Variations spectrales de* H. D. 218393 *observées à grande dispersion.* Note (*) de Mme **Véra Doazan**, présentée par M. André Danjon.

L'étude de spectres à grande dispersion de H. D. 218393 met en évidence : *a.* des différences importantes de vitesses radiales entre les divers éléments et une progression positive prononcée des raies Balmer indiquant une stratification de l'enveloppe; *b.* la présence d'absorptions secondaires variables en intensité et position; *c.* des variations d'intensité et de structure du spectre α *Cygni* suggérant des perturbations importantes au sein de l'enveloppe.

Les variations du spectre de H. D. 218393 (1) ont été signalées par Merrill (2), Harper (3), Swings et Struve (4). Struve (5) a décrit une série d'observations régulières s'étendant sur trois mois. Il note les variations rapides du spectre α *Cygni* et l'apparition d'absorptions secondaires violettes pour les raies de l'hydrogène à des intervalles de temps irréguliers de 11 à 18 jours. Merrill (6) a étudié la progression des vitesses radiales des raies Balmer. Nous donnons ici des résultats d'observations de 11 spectres de cette étoile pris à grande dispersion au télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. On a utilisé des plaques II*a*O chauffées Kodak, le domaine spectral s'étend de 3100 à 5100 Å, la dispersion est de 9,7 Å/mm.

*Description chronologique des variations spectrales :*

23 décembre 1960 : Les centres d'absorption des raies Balmer sont visibles jusqu'à H 24. Le bord rouge de l'absorption centrale des raies de l'hydrogène est dégradé et suggère la présence d'une absorption secondaire rouge non séparée. Ca II K présente une absorption secondaire rouge. Le spectre α *Cygni* est assez intense, les raies sont larges et diffuses.

24 décembre 1960 : L'absorption centrale des raies de l'hydrogène est dégradée vers le violet. Ca II K est bordée d'une absorption secondaire violette. Le spectre α *Cygni* est aussi intense, les raies sont larges et dégradées vers le violet.

29 décembre 1960 : La composante d'émission violette de $H_3$ a considérablement diminué d'intensité. L'absorption centrale des raies de l'hydrogène est large et diffuse. La dernière raie visible est H 22. Ca II K présente une absorption secondaire rouge, large et peu nette. Le spectre α *Cygni* est très faible, seules les fortes raies de Fe II sont visibles. Elles sont dégradées vers le rouge.

25 août 1961 : L'absorption centrale des raies de l'hydrogène est plus fine et dégradée vers le rouge; il en est de même pour Ca II K. Le spectre α *Cygni* est assez intense, les raies sont larges.

26 août 1961 : L'émission violette diminue à $H_3$. L'absorption centrale des raies d'hydrogène et Ca II K est dégradée vers le rouge. Le spectre α *Cygni* est aussi intense, les raies sont plus larges et dégradées vers le violet.

27 août 1961 : L'émission violette diminue encore à $H_\beta$. Les raies d'hydrogène et Ca II K présentent une absorption secondaire rouge. Le spectre $\alpha$ *Cygni* est plus intense, le dégradé vers le violet est plus prononcé.

28 août 1961 : L'émission violette diminue à $H_\beta$. La dernière raie Balmer visible est H 27. L'absorption rouge est plus nette et plus séparée pour les raies d'hydrogène et Ca II K. Le spectre $\alpha$ *Cygni* est exceptionnellement intense, les raies sont fines et presque symétriques.

30 août 1961 : L'absorption centrale est dégradée vers le rouge pour les raies d'hydrogène et Ca II K. Le spectre $\alpha$ *Cygni* a considérablement diminué d'intensité. Les raies de Fe II sont larges et diffuses, les raies de Ti II sont très faibles.

31 août 1961 : L'absorption centrale apparaît simple pour l'hydrogène. Ca II K présente une absorption secondaire rouge. Le spectre $\alpha$ *Cygni* est faible, les raies sont larges, peut-être doubles.

1er septembre 1961 : L'absorption centrale de l'hydrogène est dégradée vers le violet. Le spectre $\alpha$ *Cygni* est très faible, les raies sont larges et diffuses.

2 septembre 1961 : L'absorption centrale de l'hydrogène est large. Le spectre $\alpha$ *Cygni* est un peu plus fort, les raies sont larges et dégradées vers le violet.

Dans le tableau I on donne les vitesses radiales des centres d'absorption principaux de l'hydrogène, de Ca II K (à $\pm$ 5 km/s près), et de Fe II (à $\pm$ 10 km/s près). Les vitesses de Ca II K sont peut-être perturbées par une composante interstellaire non séparée sur nos spectres. Les vitesses de Fe II sont moins précises que celles de l'hydrogène car elles ont été mesurées sur l'enregistrement microphotométrique. Ces raies sont, en général, trop larges, diffuses et dissymétriques pour pouvoir être pointées au comparateur. Les vitesses des raies Balmer présentent une progression positive très prononcée. Cette progression indique que les atomes sont accélérés vers l'intérieur de l'étoile. D'autre part, la différence des vitesses des divers éléments montre nettement la stratification de l'enveloppe.

TABLEAU I.

| N° du cliché. | Date. | H (km/s). | Ca II (km/s). | Fe II (km/s). |
|---|---|---|---|---|
| W 549 | 23 décembre 1960 | — 3 | + 1 | 0 |
| W 560 | 24 » » | + 9 | +11 | —18 |
| W 585 | 29 » » | —15 | + 8 | + 9 |
| W 967 | 25 août 1961 | —50 | —39 | —10 |
| W 974 | 26 » » | —53 | —35 | + 4 |
| W 980 | 27 » » | —64 | —48 | +32 |
| W 988 | 28 » » | —69 | —45 | +29 |
| W 994 | 30 » » | —69 | —46 | — 9 |
| W 1000 | 31 » » | —50 | —41 | —13 |
| W 1005 | 1er septembre » | —66 | —48 | —18 |
| W 1013 | 2 » » | —64 | —36 | —44 |

H est la moyenne des vitesses de $H_\beta$ à $H_{17}$.

La courbe des vitesses radiales donnée par Struve ([5]) suggère une période de 30 jours. Mais l'apparition irrégulière des absorptions secondaires et le fait que sur une série d'observations s'étendant sur près de trois mois, Struve n'ait pas observé d'absorptions secondaires rouges montrent que le mouvement orbital ne suffit pas à expliquer ces variations spectrales. Les absorptions secondaires et les variations de structure et d'intensité du spectre $\alpha$ *Cygni* sont beaucoup plus rapides que les variations des vitesses radiales des centres principaux. Il ne semble pas y avoir de rapport entre ces deux variations. Ces caractères se retrouvent dans d'autres Be, notamment H. D. 50138 et 45910. L'apparition d'absorptions secondaires qu'on n'observe que sur des spectres pris à grande dispersion, semble donc un phénomène commun à quelques étoiles Be et devrait provenir d'une cause physique commune. L'hypothèse de mouvements turbulents de grandes masses de gaz pose le problème de la stabilité de ces enveloppes. Il faudrait d'abord savoir à quelle profondeur ces perturbations importantes prennent naissance. Ce problème ne peut être résolu sans observations régulières. Le matériel d'observation à grande dispersion étant encore très réduit, nous nous bornons pour le moment à dégager les caractéristiques de ces variations qui serviront à préciser le problème.

(*) Séance du 18 décembre 1961.
([1]) H. D. 218393 : $\alpha$ (1950) = 23 h 03 m; $\delta$ (1950) = 49° 40; $m = 6,8$.
([2]) *A. P. J.*, 72, 1930, p. 109.
([3]) *Pub. Dom. A. O. Victoria*, 7, 1937, p. 94.
([4]) *A. P. J.*, 91, 1940, p. 590.
([5]) *A. P. J.*, 99, 1944, p. 75.
([6]) *A. P. J.*, 110, 1949, p. 420.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

SATELLITES ARTIFICIELS. — *Libration d'un satellite de* 24 h. Note (*) de M. **Bruno Morando**, présentée par M. André Danjon.

Si le potentiel créé par la Terre n'est pas de révolution, un satellite artificiel dont le mouvement est direct et la période voisine de 24 h aura un mouvement de libration autour d'une position moyenne. On étudie ici cet effet en négligeant l'aplatissement de la Terre.

Par rapport à des axes géocentriques convenablement choisis le potentiel qu'on étudie est, en un point de coordonnées $r$, $\lambda$, $\varphi$:

$$V = \frac{\mu}{r}\left[1 + \frac{3\varepsilon}{r^2}\cos 2\lambda \cos^2\varphi\right] = \frac{\mu}{r} + F_1,$$

Soit $\nu$ la vitesse angulaire de rotation de la Terre. On prend comme variables les cinq variables de Delaunay L, G, H, $l$, $g$ et $h = \Omega - \nu(t - t_0)$. On obtient un système canonique dont l'hamiltonien est

$$F = \frac{\mu^2}{2L^2} + \nu H + F_1 = F_0 + F_1,$$

$$F_1 = \alpha_{2,2}\cos(2l + 2g + 2h) + \alpha_{2,-2}\cos(2l - 2g + 2h) + \sum_{i \neq 2} \alpha_{i,j}\cos(il + jg + 2h).$$

$F_1$ contient $\varepsilon$ en facteur :

$$\alpha_{2,2} = \frac{3\mu^4\varepsilon}{L^6}\left(1 - \frac{5}{2}e^2 + \frac{13}{16}e^4 + \ldots\right)\cos^4\frac{i}{2}, \qquad \alpha_{2,-2} = \frac{3\mu^4\varepsilon}{L^6}\left(\frac{e^4}{24} + \ldots\right)\sin^4\frac{i}{2}.$$

Appliquons la méthode de Von Zeipel [1]. Les nouvelles variables sont $L^*$, $G^*$, $H^*$, $l^*$, $g^*$, $h^*$. Si $\mu^2/L^{*3} - \nu$ est voisin de zéro (satellite de période voisine de 24 heures sidérales) nous sommes dans un cas de libration [2]. La fonction génératrice est de la forme

$$S = L^*l + G^*g + H^*h + S_{\frac{1}{2}}(L^*, G^*, H^*, l, g, h) + S_1(L^*, G^*, H^*, l, g, h).$$

$S_{1/2}$ est d'ordre 1/2 en $\varepsilon$. $S_1$ est d'ordre 1. Identifions les hamiltoniens $F = F_0 + F_1$ et $F^* = F_0^* + F_1^*$ et développons par la formule de Taylor en négligeant les termes d'ordre plus grand que 1 en $\varepsilon$ :

$$(1)\quad F_0(L^*, H^*) + \frac{\partial F_0}{\partial L^*}\left(\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial l} + \frac{\partial S_1}{\partial l}\right) + \nu\left(\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial h} + \frac{\partial S_1}{\partial h}\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F_0}{\partial L^{*2}}\left(\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial l}\right)^2 + F_1(L^*, G^*, H^*, l, g, h) = F_0^* + F_1^*.$$

En identifiant les termes indépendants de $h$ et négligeant $e^4$, on a

$$F_0^* = F_0(L^*, H^*) = \frac{\mu^2}{2L^{*2}} + \nu H^* \qquad \text{et} \qquad F_1^* = -\alpha_{2,2} = -\frac{3\mu^4\varepsilon}{L^{*6}}\left(1 - \frac{5}{2}e^2\right)\cos^4\frac{i}{2}.$$

($e$ et $i$ sont, désormais, exprimées en fonction de $L^*$, $G^*$, $H^*$).

Dans le nouveau système $L^*$, $G^*$, $H^*$ sont des constantes et $l^*$, $g^*$ $h^*$ des fonctions linéaires du temps.

L'identification de (1) donne, de façon classique :

$$\frac{\partial F_0}{\partial L^*}\frac{\partial S_1}{\partial l}+\nu\frac{\partial S_1}{\partial h}+\sum_{i\neq 2}\alpha_{i,j}\cos(il+jg+2h)=0 \quad \text{qui détermine } S_1.$$

et :

$$(2)\qquad -\frac{\mu^2}{L^{*3}}\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial l}+\nu\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial h}+\frac{3}{2}\frac{\mu^2}{L^{*4}}\left(\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial l}\right)^2+2\alpha_{2,2}\cos^2(l+g+h)=0.$$

Comme $l+h$ figure seul dans (2) on peut supposer $\partial S_{1/2}/\partial l=\partial S_{1/2}/\partial h$. Substituons cette relation dans (2) on obtiendra une fonction $S_{1/2}$ répondant à la question.

Si $\nu-\mu^2/L^{*3}$ est de l'ordre de $\sqrt{\varepsilon}$ et $l+g+h=\theta+\pi/2$, on a

$$\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial\theta}=-A\pm(1-k^2\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}};$$

$$A=\frac{L^{*4}}{3\mu^2}\left(\nu-\frac{\mu^2}{L^{*3}}\right)\qquad\text{et}\qquad k=\frac{6\mu^3\sqrt{\varepsilon}\cos^2\frac{i}{2}\left(1-\frac{5}{4}e^2\right)}{L^{*5}\left(\nu-\frac{\mu^2}{L^{*3}}\right)}.$$

On a d'autre part :

$$\theta=l+g+h-\frac{\pi}{2}=u(t-t'_0)-\left(\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial L^*}+\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial G^*}+\frac{\partial S_{\frac{1}{2}}}{\partial H^*}\right).$$

A $\sqrt{\varepsilon}$ près, $u=\mu^2/L^{3*}-\nu$. D'où l'équation implicite donnant $\theta$ en fonction du temps :

$$\theta\left(1-\frac{\partial A}{\partial L^*}\right)=u(t-t'_0)\pm\frac{\partial A}{\partial L^*}\int_0^\theta(1-k^2\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}d\theta$$
$$\pm\frac{A}{k^2}\left(\frac{\partial k^2}{\partial L^*}+\frac{\partial k^2}{\partial G^*}+\frac{\partial k^2}{\partial H^*}\right)\left[\int_0^\theta(1-k^2\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}d\theta+\int_0^\theta\frac{d\theta}{(1-k^2\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}}\right].$$

*Discussion.* — 1° $u=0$, $k$ est infini, $\partial A/\partial L^*=1$. On a $\theta=0$ ou $\pi$. Le satellite est dans une position d'équilibre stable dans le système d'axes tournants utilisés.

2° $k>1$. $\theta$ a une variation périodique autour de la valeur 0 (ou $\pi$) d'amplitude arc sin $1/k$. Le satellite a un mouvement de libration autour de la position d'équilibre stable. Remarquons qu'à $\sqrt{\varepsilon}$ près on a

$$u(t-t'_0)=\int_0^\theta(1-k^2\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}d\theta.$$

On se ramène à la fonction elliptique $\mathbf{F}(1/k, x)$ au moyen d'un changement de variable. La période de la libration est :

$$T=\frac{2}{k\pi\Delta P_0}\mathbf{F}\left(\frac{1}{k},\frac{\pi}{2}\right),$$

où $\Delta P_0$ est l'écart de la période du satellite avec 24 heures sidérales. On donne les courbes donnant T et l'amplitude en fonction de $\Delta P_0$ pour $\varepsilon = 2, 3.10^{-6}$.

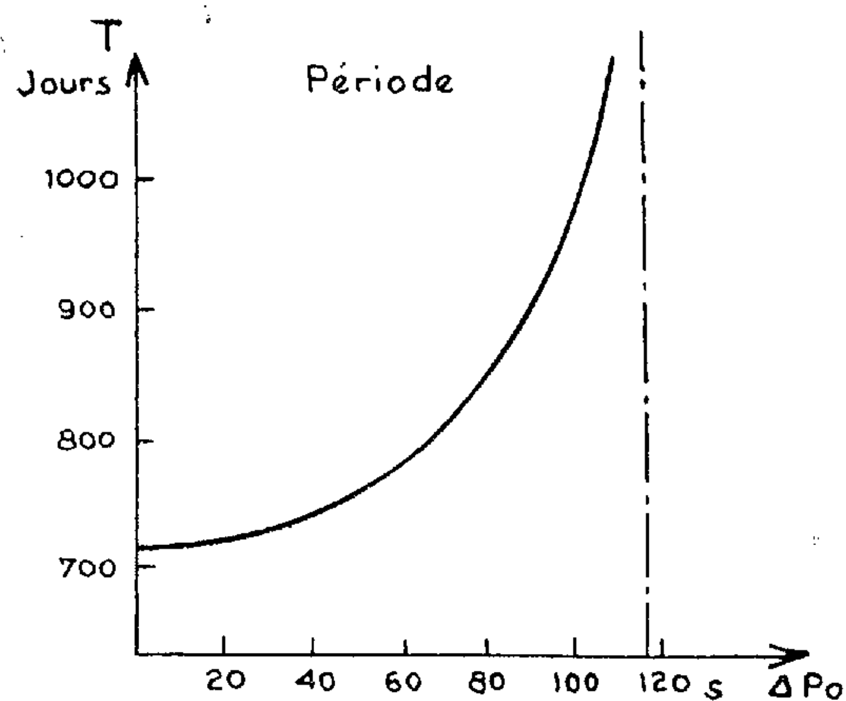



Fig. 1.

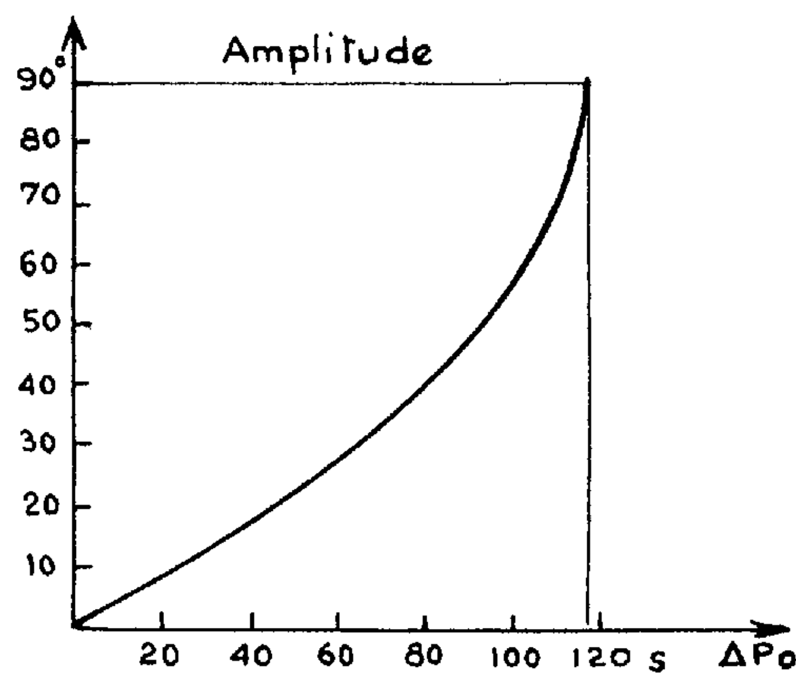



Fig. 2.

3° $k = 1$. Cette valeur de $k$ est atteinte pour $\Delta P_0 \# 118^s$. L'amplitude de la libration devient 90° de part et d'autre du point d'équilibre. La période est infinie.

4° $k < 1$. Il n'y a plus de libration.

Si l'on ne néglige pas $e^4$ la théorie est la même. $F_1^*$ devient

$$-\alpha_{2,2}\left(1+\frac{e^4}{24}\operatorname{tg}^4\frac{i}{2}\cos 2g_0^*\right).$$

La libration, quand elle a lieu, se fait autour d'un point tel que

$$l+g+h=\frac{\pi}{2}\left(\text{ou }\frac{3\pi}{2}\right)+\theta_0, \qquad \theta_0 \# \frac{e^4}{24}\operatorname{tg}^4\frac{i}{2}\sin 2g_0^*.$$

Enfin, $k^2$ est modifié d'une quantité de même ordre.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) D. BROUWER et G. M. CLEMENCE, *Methods of Celestial mechanics*, Academic Press, 1961, chap. XVII.

(2) G. I. HORI, *Astron. J.*, 65, n° 5, juin 1960.

*(Bureau des Longitudes, Paris.)*

RADIOASTRONOMIE. — *Un nouveau type de radiotélescope.* Note (*) de MM. **Émile-Jacques Blum** et **Claude Le Squeren**, présentée par M. André Danjon.

A la Station de Radioastronomie de Nançay, nous avons réalisé un nouveau type de radiotélescope à antenne unique qui possède en même temps certaines propriétés des interféromètres.

La méthode interférométrique a été largement utilisée par les radioastronomes, surtout sous la forme des systèmes à corrélation dans lesquels deux antennes distinctes reçoivent les signaux provenant d'une même source; ces signaux sont amplifiés séparément puis on en fait le produit ([1]). Dans le cas d'un système convergent unique, la méthode interférométrique est inapplicable directement, mais on peut remarquer, dans la correspondance objet à l'infini tache de diffraction, qu'à n'importe quel point de celle-ci correspond n'importe quelle région de l'onde plane éclairant le système convergent ([2]). Si l'on place les deux antennes d'un dispositif à corrélation dans deux régions distinctes de la tache de diffraction, on obtient un type très particulier d'interféromètre dont les propriétés ont été étudiées récemment ([3]).

Il a paru utile de vérifier ces propriétés sur un radiotélescope simple. Nous avons choisi la longueur d'onde de 3,2 cm pour laquelle nous possédions des récepteurs à la Station de Nançay. Cette fréquence est également favorable car le rayonnement du Soleil y est intense et stable.

Le miroir utilisé était un paraboloïde à monture équatoriale de 1,3 m de diamètre et de 65 cm de distance focale, c'est-à-dire ouvert à F/0,5.

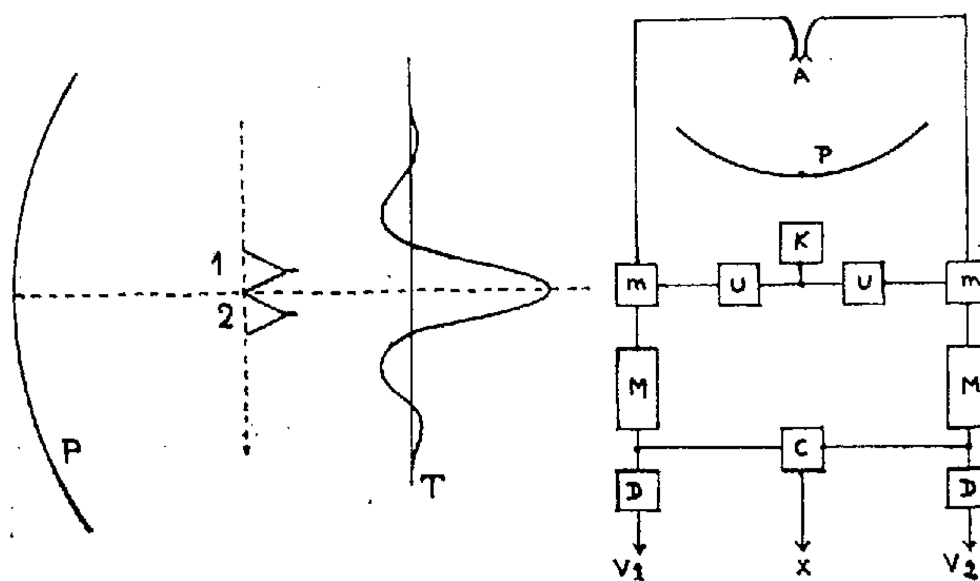



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Représentation schématique du système d'antenne utilisée : P, réflecteur parabolique (1 et 2, disposition relative des deux cornets); T, répartition des amplitudes dans la tache de diffraction donnée par une source à l'infini dans l'axe (en réalité cette répartition est dans le plan focal F).

Fig. 2. — Schéma général. *a*, cornets; P, paraboloïde; K, klystron oscillateur; U, ligne unidirectionnelle; *m*, mélangeur; M, amplificateur moyenne fréquence; C, corrélateur; **D, détecteur.**

La tache de diffraction d'un tel paraboloïde a un diamètre d'environ 2 cm, valeur peu favorable à ce genre d'expérience, mais la plus courante dans les réflecteurs existants.

Nous avons disposé deux cornets symétriquement par rapport au centre de la tache (*fig.* 1). On peut prévoir dans le plan de la figure un type particulier de lobe d'antenne à secondaires négatifs et un lobe de forme classique dans le plan perpendiculaire.

Afin de ne pas trop déborder de la tache nous avons été conduits à utiliser les plus petits cornets facilement réalisables, soit deux guides accolés par leurs grands côtés. Le découplage entre les deux cornets a été ramené à — 35 dB.

Les signaux reçus par les cornets sont acheminés par guides (*fig.* 2) sur deux mélangeurs qui fournissent les signaux moyenne fréquence.

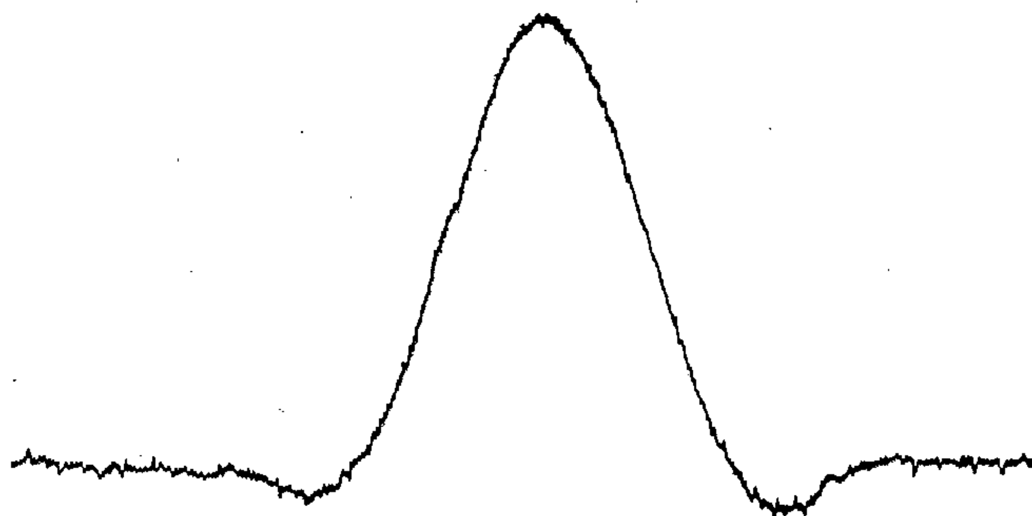


Fig. 3. — Lobe en ascension droite.

La partie oscillateur 3 cm est, bien entendu, commune aux deux voies afin de conserver une phase relative constante entre les signaux des deux voies. Aux deux sorties du klystron oscillateur, des lignes unidirectionnelles isolent les deux canaux. Les signaux sont ensuite amplifiés séparément par deux amplificateurs moyenne fréquence, chacun comporte une sortie détectée classique et une autre sortie qui attaque un corrélateur commun. A la sortie de l'ensemble nous disposons donc de trois tensions séparées :

— détection de la voie 1;

— corrélation des deux voies;

— détection de la voie 2.

Les températures de bruit des deux récepteurs sont de l'ordre de 5 000°K ce qui est largement suffisant pour observer le Soleil.

La phase relative des signaux reçus par les deux récepteurs est ajustée en modifiant la longueur des trajets amenant le signal de l'oscillateur local aux mélangeurs. Ce réglage a pour but d'obtenir à la sortie des deux voies des signaux en phase pour des signaux arrivant en phase sur les cornets. Cette égalisation est assez critique : un écart de marche de $\lambda/20$ donne une perte de 4 % sur la sortie corrélée.

En utilisant le Soleil comme source, on a déterminé le lobe en ascension droite de l'instrument (*fig.* 3), large de 1°15′ à demi-puissance, et le lobe

en déclinaison (*fig.* 4) large de 1°. Ces largeurs sont très voisines de celles obtenues avec un récepteur classique, branché à un cornet focal ayant la surface de l'ensemble des deux cornets du système à corrélation, soit 1°40′ et 1° respectivement.

De même, à niveau de fluctuations égal sur l'enregistreur, le rayonnement reçu du Soleil donne un rapport d'amplitude très voisin de $\sqrt{2}$ entre la mesure directe et la mesure en corrélation.

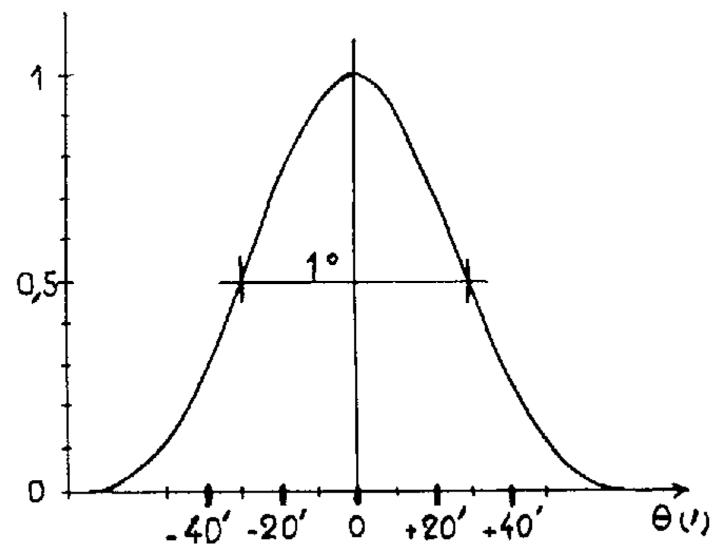



Fig. 4. — Lobe en déclinaison.

Ainsi, en comparant ce type de radiotélescope à un instrument à détection utilisant la même surface de la tache de diffraction, on voit que la sensibilité s'est un peu dégradée, tandis que le pouvoir séparateur s'améliorait légèrement, mais on bénéficie surtout dans ce nouveau procédé de l'avantage fondamental des systèmes à corrélation : la tension moyenne de sortie en l'absence de signal sur l'antenne est nulle; il est donc extrêmement simple d'obtenir une bonne stabilité.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) E. J. Blum, *Ann. Ap.*, 22, 1959, p. 139.

(2) A. Maréchal et M. Françon, *Diffraction et structure des images*, édition de la *Revue d'Optique*, Paris, 1960.

(3) E. J. Blum, *Ann. Ap.*, 1962 (sous presse).

(*Service de Radioastronomie de l'Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation de la Mécanique quantique. Cas relativiste d'un corpuscule avec spin.* Note (*) de M. **Assène Datzeff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le problème quantique d'un corpuscule doué de spin en cas de vitesse relativiste est traité à l'aide des équations bien connues de Dirac contenant quatre fonctions d'onde. Dans ce travail nous allons montrer qu'en développant les idées que nous avons exposées en une suite de publications et plus spécialement en ([1]), ([2]), on peut arriver à l'appareil mathématique de la théorie de Dirac, c'est-à-dire que l'interprétation de la mécanique quantique qui y était développée peut aussi être transportée aux équations de Dirac.

Considérons un microcorpuscule $\mu$ (un électron) de spin $\vec{s}$ ($s = \hbar/2$) et de moment magnétique propre $\vec{b}$ ($b = e\hbar/2m_0c$) en mouvement de vitesse relativiste $\vec{v}$ dans un champ électromagnétique de potentiels $\varphi$, $\vec{A}$. Alors il existe la relation

$$(1)\qquad (E - e\varphi)^2 = c^4 m_0^2 + c^2\left(\vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c}\right)^2.$$

En cas de vitesse non relativiste ($v \ll c$) nous avons montré ([2]) qu'il faut introduire deux fonctions de probabilité $\Psi_1$, $\Psi_2$ soumises à deux équations simultanées (équations de Pauli). En cas relativiste d'un corpuscule sans spin (donc sans moment magnétique) nous avons trouvé l'équation de probabilité correspondante ([1]) (équation de Klein-Gordon). Dans le cas relativiste actuel nous essayerons de trouver les équations de probabilité correspondantes en combinant les équations se rapportant aux cas précédents étudiés en ([1]), ([2]), à savoir par les équations de la forme ($\varepsilon = \pm 1$, $\varepsilon_1 = \pm 1$)

$$(2)\qquad \begin{cases} H\Psi_1 = b_1(\varepsilon H_z\Psi_1 + H_y\Psi_2 - \varepsilon_1 H_x\Psi_2), \\ H\Psi_2 = b_1(-\varepsilon H_z\Psi_2 + H_y\Psi_1 + \varepsilon_1 H_y\Psi_1), \end{cases}$$

$$(2')\qquad H = \frac{1}{c^2}(E^2 - m_0^2c^4) - \sum_{x,y,z}\left(i\hbar\nabla_x + \frac{e}{c}A_x\right)^2, \qquad b_1 = \frac{e\hbar}{c}$$

où l'on a posé $\varphi = 0$ afin d'écarter pour le moment les effets électriques. En réalité, en négligeant en (2) l'effet du moment magnétique (les membres avec $b_1$) on trouve deux équations individuelles pour $\Psi_1$ et $\Psi_2$ coïncidant avec l'équation trouvée en ([1]), et en cas d'approximation newtonienne on aura facilement de (2) les deux équations de probabilité trouvées en ([2]).

Mais les équations (2) ne contiennent pas le moment électrique propre de l'électron qui doit exister en cas de vitesse relativiste d'après les considérations de Frenkel ([3]) de nature classique. D'un autre côté on tire facilement des équations (2) l'équation de continuité $\partial\rho/\partial t + \operatorname{div}\vec{\mathcal{J}} = 0 \left(\vec{\mathcal{J}} = \rho\vec{v}\right)$ qui doit être invariante pour les transformations de Lorentz. Les $(t, x, y, z)$

étant des composantes d'un quadrivecteur, les $(\rho, \mathcal{J}_x, \mathcal{J}_y, \mathcal{J}_z)$ doivent l'être aussi. Mais ici $\rho$ contient des membres de l'espèce $\Psi^\star (\partial\Psi/\partial t)$ et $\mathcal{J}_x \sim \Psi^\star (\partial\Psi/\partial x)$, etc., tandis qu'en cas non relativiste $\rho \sim \Psi^\star \Psi$, $\mathcal{J}_x \sim \Psi^\star (\partial\Psi/\partial x)$, etc. Il est clair que l'équation de continuité sera invariante aussi si $\rho$ ne contient pas une dérivation par rapport à $t$, et $\mathcal{J}_x$, une dérivation par rapport à $x$, etc. Cela suggère la pensée de chercher de remplacer le système d'équations (2) par un système de premier ordre par rapport à $t$, $x$, $y$, $z$.

Considérons au début pour simplicité le cas $\vec{A} = \varphi = 0$ et posons $E^+ = E/c + m_0 c$, $E^- = E/c - m_0 c$. Le système (2) prendra donc la forme

$$(E^+ E^- + \hbar^2 \Delta)\,\Psi_k = 0 \qquad (k = 1, 2). \tag{3}$$

Admettons encore que les fonctions $\Psi_k$ ne dépendent que d'une seule variable d'espace, par exemple $z$, donc $\Psi_k = \Psi_k(z)$. Alors les équations (3) deviennent des équations différentielles ordinaires indépendantes. Chacune d'elles est équivalente, d'après la théorie générale des équations différentielles, à deux équations de premier ordre en prenant la dérivée première comme une nouvelle variable. Ainsi par exemple la première des équations (3) sera remplacée, d'une façon symétrique, par le système

$$\varepsilon_1 \hbar \frac{d\Psi_1}{dz} = E^+ \Psi_3, \qquad \varepsilon_2 \hbar \frac{d\Psi_3}{dz} = E^- \Psi_1 \qquad (\varepsilon_1 \varepsilon_2 = -1) \tag{4}$$

ou

$$\varepsilon_1 \hbar \frac{d\Psi_1}{dz} = E^- \Psi_3, \qquad \varepsilon_2 \hbar \frac{d\Psi_3}{dz} = E^+ \Psi_1. \tag{4'}$$

Pour $\vec{v} = 0$ on a de (1) $E^2 = m_0^2 c^4$, donc $E \to \pm m_0 c^2$. En prenant pour $\vec{v} \to 0$ le premier cas $E \to m_0 c^2$ (et de même si l'on prend $E \to -m_0 c^2$) on doit choisir le système (4) ($d\Psi_1/dz \to 0$, $\Psi_3 \to 0$ pour $\vec{v} \to 0$). En décomposant d'une manière semblable la seconde équation en (3), on remplacera le système (3) par le système linéaire

$$\tag{5} \left|\begin{array}{l|c|c|c|c|} E^- \Psi_1 - \varepsilon_2 \hbar \dfrac{\partial \Psi_3}{\partial z} = 0 & E^+ & \varepsilon_1 \hbar \dfrac{\partial}{\partial z} & & \\ E^+ \Psi_3 - \varepsilon_1 \hbar \dfrac{\partial \Psi_1}{\partial z} = 0 & \varepsilon_2 \hbar \dfrac{\partial}{\partial z} & E^- & & \\ E^- \Psi_2 - \mu_2 \hbar \dfrac{\partial \Psi_4}{\partial z} = 0 & & & E^+ & \mu_1 \hbar \dfrac{\partial}{\partial z} \\ E^+ \Psi_4 - \mu_1 \hbar \dfrac{\partial \Psi_2}{\partial z} = 0 & & & \mu_2 \hbar \dfrac{\partial}{\partial z} & E^- \end{array}\right.$$

où $\varepsilon_1 \varepsilon_2 = -1$, $\mu_1 \mu_2 = -1$ et pour la généralité on a remplacé $d/dz$ par $\partial/\partial z$.

Multiplions la première équation en (5) par $E^+$, la seconde par $\varepsilon_2 \hbar (\partial/\partial z)$ et ajoutons les résultats membre par membre (opération indiquée dans la première colonne à droite). Ainsi la fonction $\Psi_3$ s'élimine-t-elle et l'on trouve pour $\Psi_1$ l'équation de départ (3) ($k = 1$). D'une façon analogue à l'aide des éliminations indiquées dans la seconde, la troisième et la quatrième

colonne en (5) on retombe sur la même équation de (3) successivement pour $\Psi_3$, $\Psi_2$, $\Psi_4$, donc on prendra en (3) $k = 1, 2, 3, 4$.

Admettons maintenant que les fonctions $\Psi_k (k = 1, 2, 3, 4)$ vérifiant le système (3) dépendent aussi de $x$, c'est-à-dire $\Psi_k = \Psi_k(x, z)$. On aura maintenant le système linéaire le plus général (A) correspondant à (5) en ajoutant à la partie gauche de l'équation de (5) de numéro $p$ ($p = 1, 2, 3, 4$) la somme $\sum_{e=1}^{4} \alpha_{pl}(\partial\Psi_l/\partial x)$ de 16 coefficients inconnus $\alpha_{pl}$. Appliquons au système (A) ainsi construit l'élimination indiquée dans la première colonne à droite de (5). En tenant compte du fait que $\Psi_1$ satisfait à (3), on trouve facilement

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(-\hbar^2 \frac{\partial \Psi_1}{\partial x} + \mathrm{E}+\sum_{l=1}^{4} \alpha_{1l}\Psi_l + \varepsilon_2 \hbar \sum_{l=1}^{4} \alpha_{2l}\frac{\partial \Psi_l}{\partial z}\right) = 0. \tag{6}$$

A l'aide des éliminations indiquées dans les autres trois colonnes en (5) on trouve encore trois équations comme (6). En égalisant à zéro les expressions sous la dérivée $\partial/\partial x$ on trouve un système homogène de quatre équations qui doit être identique au système mentionné (A). En comparant leurs coefficients on peut déterminer les nombres inconnus $\alpha_{pl}$ en (A).

Dans le cas où les $\Psi_k$ dépendent aussi de $y$, on ajoute de même à la $p^{\text{ième}}$ équation du système (A) qui vient d'être trouvée les membres $\sum_{e=1}^{4} \beta_{pl}(\partial\Psi_l/\partial y)$ et de la même façon, en utilisant les éliminations indiquées dans les colonnes en (5) on arrive à une détermination complète des coefficients $\beta_{pl}$ et l'on trouve ainsi les équations connues de Dirac.

La généralisation de ces résultats pour le cas de présence des potentiels peut être faite d'une manière semblable. Ainsi par exemple s'il n'existait que la composante $\mathrm{A}_x = \mathrm{A}_x(z)$, alors dans le système (2) il est ajouté $e\,\mathrm{A}_z\Psi_k/c$ au membre $i\hbar(\partial\Psi_k/\partial z)$, etc. En utilisant la même substitution dans le système linéaire trouvé ici et en se servant des éliminations indiquées dans les colonnes de (5), on arrive aux équations (2) pour $\Psi_1$, $\Psi_2$ avec $\mathrm{H}_x = \mathrm{H}_z = 0$, et encore deux équations semblables pour $\Psi_3$, $\Psi_4$. De même en cas de présence des potentiels $\varphi$, $\mathrm{A}_x$, $\mathrm{A}_y$, $\mathrm{A}_z$ on trouve un système linéaire d'équations de probabilité contenant le moment électrique de l'électron et équivalentes aux équations correspondantes de Dirac. Elles peuvent être écrites comme une seule équation pour le vecteur $\Psi(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4)$ en utilisant quatre matrices suivant comme conséquence des équations trouvées et coïncidant naturellement avec les matrices connues de Dirac.

(*) Séance du 27 novembre 1961.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 67.
(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 434.
(3) *Z. Physik*, 37, 1926, p. 572-609.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'invariance de jauge dans une théorie des particules élémentaires invariante sous le groupe* $R_3^*$. Note (*) de MM. **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans le cadre de la théorie isobarique des particules élémentaires qu'on a précédemment développée [1] en prenant pour espace de spin isobarique, l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_{l^+,l^-}(R_3^*)$ associé aux représentations $\mathcal{D}_{l^+,l^-}(R_3^*)$, et constitué par les solutions des équations de champs invariantes sous le groupe $R_3^*$, on se propose de montrer comment il est possible d'établir une théorie des interactions fortes et faibles, dans laquelle les lois de conservation découlent d'une invariance de jauge compatible avec l'existence d'un champ local sur la variété de $R_3^*$ d'une façon analogue à ce que Sakurai [2] (pour les interactions fortes) et Roman [3] (pour les interactions faibles) ont fait dans le cadre des théories de champs usuelles suivant les travaux de Yang et Mills [4] et de Utiyama [5].

Dans notre théorie, les opérateurs spin isobarique, étrangeté, nombre de baryons sont respectivement les opérateurs différentiels $J_3^+$, $J_3^-$, $S_3'$, définis en fonction des angles d'Euler complexes $\omega^\pm = \{\varphi^\pm, \theta^\pm, \psi^\pm\}$ par les relations

$$(1) \qquad J_3^+ = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi^+}, \qquad J_3^- = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi^-}, \qquad S_3' = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial\psi^+} + \frac{\partial}{\partial\psi^-}\right)$$

et les champs de $\mathcal{H}_{l^+,l^-}(R_3^*)$ sont construits sur les fonctions $Z_{l^+,l^-,s'}^{m^+,m^-,m'}(\omega^+, \omega^-)$, où $l^+$, $l^-$, $s'$, $m^+$, $m^-$, $m'$, prennent les valeurs ci-dessous :

$$(2) \qquad \begin{cases} l^+, \quad l^- = 0, \quad \frac{1}{2}, \quad 1, \quad \frac{3}{2}, \quad \ldots, \\ s' = l^+ + l^-, \quad l^+ + l^- - 1, \quad \ldots, \quad |l^+ - l^-|, \\ m^\pm = -l^\pm, \quad -l^\pm - 1, \quad \ldots, \quad l^\pm - 1, \quad l^\pm, \\ m' = -s', \quad -s' + 1, \quad \ldots, \quad s' - 1, \quad s'; \end{cases}$$

$m^+$, $m^-$, $m'$, sont respectivement les nombres quantiques de spin isobarique, étrangeté, nombre de baryons.

Il est facile de voir que la théorie est invariante sous la transformation de jauge :

$$(3) \qquad Z_{l^+,l^-,s'}^{m^+,m^-,m'}(\omega^+, \omega^-) \to e^{i\alpha} Z_{l^+,l^-,s'}^{m^+,m^-,m'}(\omega^+, \omega^-),$$

où $\alpha$ est une constante réelle, à condition de prendre $e^{i\alpha}$ pour les isochamps particules, et $e^{-i\alpha}$ pour les isochamps antiparticules.

Mais à cause de la forme particulière des fonctions $Z_{l^+,l^-,s'}^{m^+,m^-,m'}(\omega^+, \omega^-)$ :

$$(4)\qquad Z_{l^+,l^-,s'}^{m^+,m^-,m'}(\omega^\pm, \omega^-)$$
$$= e^{i(m^+\varphi^+ + m^-\varphi^-)} \sum_{-m'^+,-m'^-} (l^+, l^-, s', -m' \mid l^+, l^-, -m'^+, -m'^-)$$
$$\times e^{i(m'^+\psi^+ + m'^-\psi^-)}\, \Theta_{l^+}^{m^+,m'^+}(\theta^+),\ \Theta_{l^-}^{m^-,m'^-}(\theta^-),$$

où $(l^+, l^-, s', -m' \mid l^+, l^-, -m'^+, -m'^-)$ sont les paramètres de Clebsch-Gordan et $\Theta_{l^\pm}^{m^\pm,m'^\pm}(\theta^\pm)$ des polynomes en $\theta^\pm$; $\alpha$ correspond à un changement dans la définition de l'un ou plusieurs des angles $\varphi^\pm$, $\psi^\pm$, par addition d'angles constants $\varphi_0^\pm$, $\psi_0^\pm$, il y a en effet un arbitraire dans le choix des angles d'Euler $\varphi$ et $\psi$.

Donc pour un isochamp multiplet de spin isobarique, on a le tableau ci-dessous des équivalences entre les lois de conservation et les transformations de jauge.

| | | Lois de conservation. | | Transformation de jauge. |
|---|---|---|---|---|
| (5) | (a) | Spin isobarique | $\sim$ | $\Psi(\omega^+, \omega^-) \to e^{ia\mathrm{T}_3\varphi_0^+}\Psi(\omega^+, \omega^-)$ |
| | (b) | Étrangeté | $\sim$ | $\Psi(\omega^+, \omega^-) \to e^{ib\varphi_0^-}\Psi(\omega^+, \omega^-)$ |
| | (c) | Nombre de baryons | $\sim$ | $\Psi(\omega^+, \omega^-) \to e^{ic(\psi_0^+ + \psi_0^-)}\Psi(\omega^+, \omega^-)$ |
| | (d) | Spin isobarique + étrangeté | $\sim$ | $\Psi(\omega^+, \omega^-) \to e^{id(\mathrm{T}_3\varphi_0^+ + \varphi_0^-)}\Psi(\omega^+, \omega^-)$ |

Dans (5 *a*) et (5 *b*), $\mathrm{T}_3$ représente l'une des trois matrices $1$, $1/2\,\sigma_3$, $\mathrm{I}_3\left(\sigma_3 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix},\ \mathrm{I}_3 = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}\right)$ suivant que $\Psi(\omega^+, \omega^-)$ est singulet, doublet ou triplet de spin isobarique. Comme alors $\Psi(\omega^+, \omega^-)$ est un isoscalaire, isospineur ou isovecteur, la conservation du spin isobarique est en fait équivalente à l'invariance sous le groupe des rotations à trois dimensions :

$$(6)\qquad \Psi(\omega^+, \omega^-) \to e^{ia\mathrm{T}_3\lambda}\, e^{ia\mathrm{T}_2\mu}\, e^{ia\mathrm{T}_3\varphi_0^+}\, \Psi(\omega^+, \omega^-),$$

mais à la différence de $\varphi_0^+$, $\lambda$ et $\mu$ ne dépendent pas des propriétés des fonctions $Z_{l^+,l^-,s'}^{m^+,m^-,m'}(\omega^+, \omega^-)$.

Donc les interactions fortes sont invariantes sous (6), (5 *b*), (5 *c*) et les interactions faibles sous (5 *c*) et (5 *d*).

2. Le concept de champ local sur la variété $\mathrm{S}_3^*$ de $\mathrm{R}_3^*$, comme $\mathrm{S}_3^* = \mathrm{S}_3^+(\omega^+) \oplus \mathrm{S}_3^-(\omega^-)$, conduit à remplacer $\varphi_0^\pm$, $\psi_0^\pm$, $\lambda$, $\mu$ par $\varphi_0^\pm(\omega^\pm)$, $\psi_0^\pm(\omega^\pm)$, $\lambda(\omega^+)$, $\mu(\omega^+)$. Alors pour assurer l'invariance du système sous ces nouvelles transformations de jauge, on doit ajouter, comme on l'a montré dans un travail antérieur [6], au lagrangien des champs libres, les termes :

*a.* pour les interactions fortes :

$$(7)\qquad \mathcal{L} = iaj^{(1)}(\omega^+)\,\mathrm{A}^{(1)}(\omega^+) + ibj^{(2)}(\omega^-)\,\mathrm{A}^{(2)}(\omega^-) + icj^{(3)}(\omega^+, \omega^-)\,\mathrm{A}^{(3)}(\omega^+, \omega^-);$$

*b.* pour les interactions faibles :

(8) $$\mathcal{L} = icj^{(3)}(\omega^+, \omega^-)\,A^{(3)}(\omega^+, \omega^-) + idj^{(4)}(\omega^+, \omega^-)\,A^{(4)}(\omega^+, \omega^-);$$

où $j^{(1)}(\omega^+)$, $j^{(2)}(\omega^-)$, $j^{(3)}(\omega^+, \omega^-)$, $j^{(4)}(\omega^+, \omega^-)$, sont les isocourants de conservation de spin isobarique, étrangeté, nombre de baryons et de la somme spin isobarique + étrangeté, qu'on déduit de l'invariance des lagrangiens des champs libres sous les transformations (5) et (6). $A^{(1)}(\omega^+)$, $A^{(2)}(\omega^-)$, $A^{(3)}(\omega^+, \omega^-)$, $A^{(4)}(\omega^+, \omega^-)$ sont les isochamps assurant les lois de conservations sous les groupes de jauge étendus. Leurs équations de champ sont obtenues à partir du lagrangien [6] :

(9) $$L_0 = \frac{1}{4} F_{ij}(\omega^\pm)\,F_{ij}(\omega^\pm),$$

avec :

(10) $$F_{ij}(\omega^\pm) = J_i^\pm A_j(\omega^\pm) - J_j^\mp A_i(\omega^\pm) + \varepsilon_{ijk} A_k(\omega^\pm).$$

A la masse des théories quantiques usuelles correspond ici le carré du moment cinétique de telle sorte que la présence du terme $\varepsilon_{ijk} A_k(\omega)$ dans (9) montre que le carré du moment cinétique est différent de zéro (contrairement à ce qui se passe dans les théories usuelles où la masse propre est nulle).

Comme les isochamps appartenant à la représentation $\mathcal{D}_{l^+,l^-}(R_3^*)$ ont un carré de moment cinétique égal à $l^+(l^+ + 1) + l^-(l^- + 1)$, on peut associer les champs $A^i(\omega^\pm)$ $(i \sim 1, 2, 3, 4)$ à certaines représentations $\mathcal{D}_{l^+,l^-}(R_3^*)$ et ainsi les faire rentrer dans le cadre de la théorie précédemment développée. On montre facilement [6] qu'on a finalement :

(11) $$\begin{cases} A^{(1)}(\omega^+) \in \mathcal{D}_{1,0}(R_3^*), & A^{(2)}(\omega^-) \in \mathcal{D}_{0,1}(R_3^*), \\ A^{(3)}(\omega^+, \omega^-) \in \mathcal{D}_{1,1}(R_3^*), & A^{(4)}(\omega^+, \omega^-) \in \mathcal{D}_{1,1}(R_3^*). \end{cases}$$

(*) Séance du 8 janvier 1962.

[1] On trouvera un exposé détaillé de cette théorie où est adopté le point de vue de la première quantification dans : L. DE BROGLIE, D. BOHM, F. HALBWACHS, P. HILLION, T. TAKABAYASI et J.-P. VIGIER, *Space-time model of relativistic extended particles in Minkowski's space*, à paraître dans la *Physical Review*; pour un exposé adoptant le point de vue de la seconde quantification, *voir* : P. HILLION, *Théorie des particules élémentaires*, à paraître dans les *Cahiers de Physique*.

[2] J. J. SAKURAI, *Ann. Phys.*, 11, 1960, p. 1.

[3] P. ROMAN, *Nuovo Cimento*, 21, 1961, p. 747.

[4] C. N. YANG et R. L. MILLS, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.

[5] R. UTIYAMA, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.

[6] P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Une extension du formalisme de Utiyama*, à paraître dans les *Cahiers de Physique*.

ÉLECTRICITÉ. — *Méthodes de détermination de la résistance spécifique de surface.* Note (*) de MM. **Robert Lacoste** et **Jacques Raynard**, transmise par M. Charles Camichel.

Deux types de méthodes sont proposés qui s'appliquent le premier aux échantillons d'épaisseur supérieure à quelques millimètres, le second aux échantillons minces. On donne les limites pratiques d'emploi de ces méthodes.

Dans deux Notes antérieures [1], l'un d'entre nous avait proposé et justifié la notion de résistance spécifique de surface, critère nouveau de la conduction superficielle, indépendant des propriétés volumiques de l'échantillon. Rappelons que ce critère a été défini comme la limite, pour $d = 0$, de la résistance $v/i$ mesurée entre électrodes de longueur utile $l$, disposées parallèlement sur la surface étudiée et dont on diminue progressivement l'écartement $d$ :

$$\rho_s = \lim (\rho)_{d \to 0} = \lim \left(\frac{v}{i}\,\frac{l}{d}\right)_{d \to 0}.$$

Il est apparu cependant que l'application de ces principes se heurtait à une difficulté d'ordre pratique. En effet, la détermination du critère ne peut être précise que dans la mesure où l'induction électrique décroît rapidement de la surface vers l'intérieur de l'échantillon, c'est-à-dire, comme nous l'avons montré précédemment, si les électrodes sont étroites et finalement très rapprochées.

Or, quelles que soient les qualités du procédé adopté pour la mise en place de ces électrodes, métallisation sous vide par exemple, on ne peut guère utiliser commodément des surfaces conductrices de largeur inférieure à 0,5 mm; d'autre part, la mesure perd tout son sens lorsque leur écartement devient trop réduit, car leur défaut de parallélisme et l'erreur sur leur distance prennent toute leur importance : nous avons estimé aussi à 0,5 mm la valeur minimale qui pouvait être valablement admise pour $d$. Ces considérations conduisent donc à penser qu'il existe pratiquement une limite de l'épaisseur des éprouvettes au-dessous de laquelle tout progrès par rapport au procédé traditionnel de détermination de la « résistivité superficielle » devient illusoire. On pourra alors appliquer l'une des méthodes suivantes :

1. Cas des échantillons épais. — *a. Méthode des deux électrodes.* — C'est celle dont il vient d'être question. Primitivement mise en œuvre en utilisant deux demi-plans conducteurs dont on rapprochait les limites rectilignes et parallèles (*fig.* 1), elle fait appel, sous sa forme la plus intéressante, à des bandes conductrices étroites (*fig.* 2). Bien entendu, dans chacun des deux cas, des plans ou bandes de garde confèrent la symétrie cylindrique au système. L'étude analytique de la topographie du champ

de telles configurations, jointe aux considérations d'ordre pratique que nous avons exposées plus haut, a montré que l'intérêt de l'application de la méthode se limitait aux éprouvettes dont l'épaisseur était au moins de l'ordre de 1 à 2 mm.

*b. Méthode des quatre électrodes coplanaires.* — Revenant à la solution des deux demi-plans indéfinis, on ne mesure que la partie du courant de conduction la plus voisine de la surface théorique; il suffit, pour cela, de pratiquer une petite coupure près du bord interne des électrodes qui se

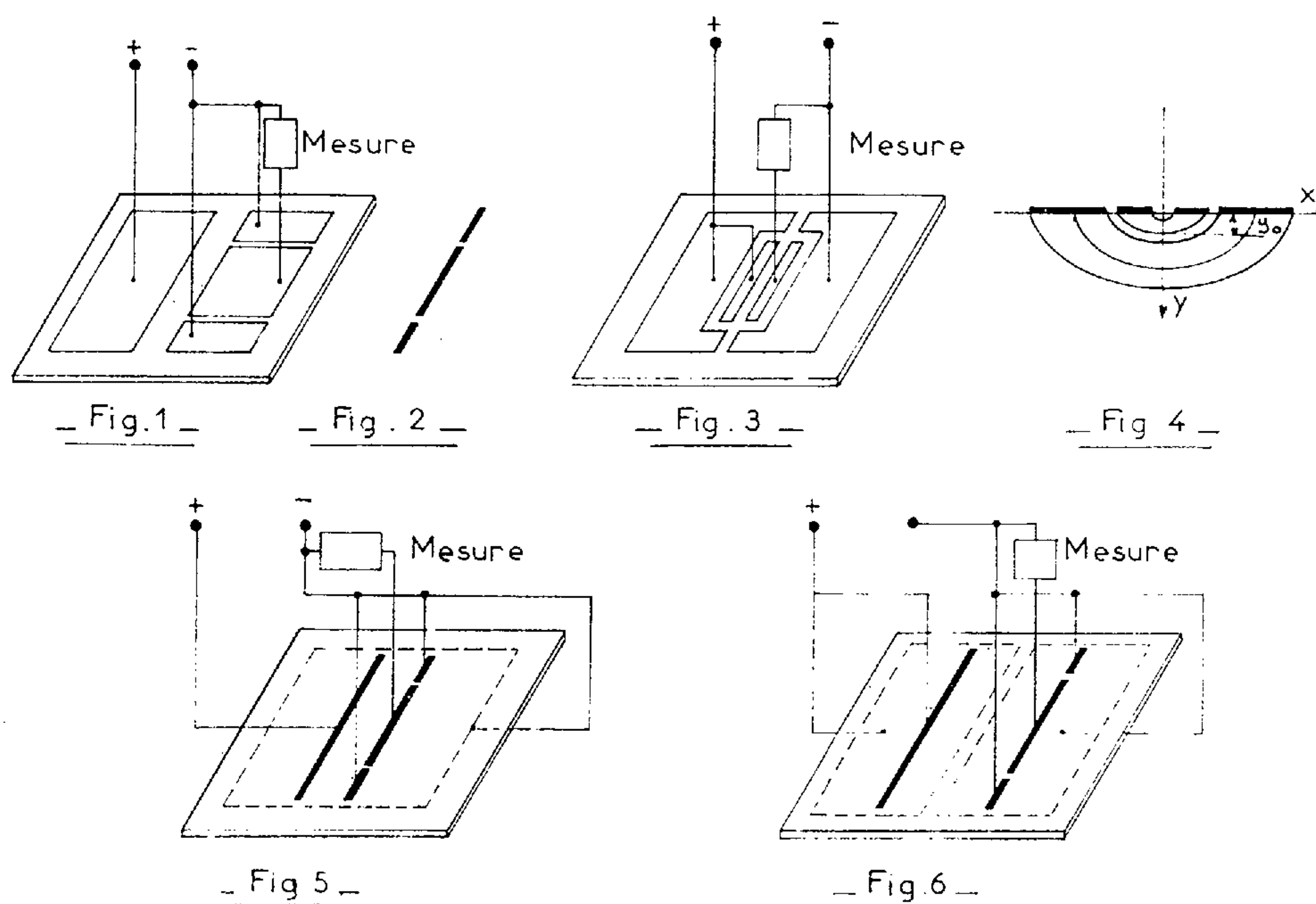



Fig. 1. — Deux électrodes.
Fig. 2. — Électrode de largeur finie.
Fig. 3. — Quatre électrodes coplanaires.
Fig. 4. — Coupe du système précédent.
Fig. 5. — Trois électrodes.
Fig. 6. — Six électrodes.

scindent alors en une électrode de mesure proprement dite et un plan de garde (*fig.* 3). Cette disposition présente le grand avantage de limiter, de façon absolue, le volume de matériau intéressé (*fig.* 4) et permet donc d'accéder à une valeur approchée de $\rho_s$ en n'effectuant qu'une seule mesure. Compte tenu des limitations d'ordre technologique, nous avons trouvé que la cote de pénétration maximale $y_0$ (*fig.* 4) était au minimum de 0,4 mm; c'est dire que, sous cette forme simplifiée, la méthode peut être appliquée à des éprouvettes d'épaisseur supérieure à 4 ou 5 mm. Mais si l'on utilise là encore le principe de l'extrapolation, il est possible d'obtenir la résistance spécifique de surface d'échantillons d'épaisseur de l'ordre du dixième de millimètre.

2. Cas des échantillons minces. — Le principe général des méthodes groupées sous cette rubrique consiste à concentrer les lignes de courant au voisinage de la surface étudiée par action d'une ou plusieurs contre-électrodes placées sur la surface opposée.

*a. Méthode des trois électrodes.* — On dispose deux bandes conductrices parallèles dans le plan d'étude, comme dans le cas 1 *a*, et la contre-électrode est reliée électriquement à l'une d'elles (*fig.* 5). Nous ne citerons ce procédé que pour mémoire, car il implique une distorsion importante du champ électrique.

*b. Méthode des quatre électrodes non coplanaires.* — La symétrie est rétablie en dédoublant la contre-électrode : on oppose aux deux bandes conductrices principales deux demi-plans indéfinis dont les bords internes, parallèles, sont rapprochés au maximum (*fig.* 6). Seul intervient dans la mesure, le courant qui traverse les électrodes supérieures. Or, une étude analogique de la topographie du champ à la cuve rhéographique a montré que, sur l'axe de symétrie du système, la courbe de séparation entre lignes de force inférieures et supérieures était confondue, à 4 % près, avec la surface théorique, dès que le rapport des distances entre bords internes des paires d'électrodes correspondantes devenait inférieur à 0,1. La résistance spécifique de surface apparaît donc dans ce cas comme la limite de la résistance mesurée entre électrodes principales lorsque ce rapport tend vers zéro.

D'autre part, on conçoit que l'influence des contre-électrodes se révèle d'autant plus efficace que leur distance à la surface étudiée est plus faible; c'est la raison pour laquelle la méthode proposée ne présente d'intérêt qu'appliquée aux matériaux minces, et apparaît bien comme un complément des précédentes.

*c. Méthode des six électrodes.* — Son principe est celui du système des quatre électrodes coplanaires auquel on ajoute les deux contre-électrodes utilisées ci-dessus. Il présente donc les mêmes avantages que ce dernier dans le cas des échantillons de faible épaisseur.

*En résumé,* pour la détermination de la résistance spécifique de surface, nous retiendrons essentiellement, suivant l'épaisseur de l'éprouvette étudiée, soit la méthode des quatre électrodes coplanaires, soit la méthode des six électrodes auxquelles on appliquera le principe de l'extrapolation.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) R. Lacoste, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 655; R. Lacoste et P. Paillère, *Comptes endus*, 250, 1960, p. 816.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, E. N. S. E. E. H. 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques des alliages* $Mn_5Ge_3$ *et* $Mn_3Ge_2$. Note de MM. **Roger Fontaine** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

$Mn_5Ge_3$ est ferromagnétique; $Mn_3Ge_2$ est antiferromagnétique avec un faible ferromagnétisme superposé.

Nous avons étudié expérimentalement les propriétés magnétiques des composés intermétalliques $Mn_5Ge_3$ et $Mn_3Ge_2$ (1), (2), (3). Les mesures d'aimantation $\sigma$ et de susceptibilité $\chi$ ont été faites depuis 2°K jusqu'à environ 1000°K et dans des champs magnétiques H variables jusqu'à 20 000 Oe.

L'alliage $Mn_5Ge_3$ a été préparé sous vide; le mélange des poudres de manganèse et de germanium a été porté à 1100°C pendant 6 h, puis refroidi en 12 h jusqu'à 850°C, stabilisé à cette température pendant 48 h, enfin trempé à l'eau depuis 850°C. La structure cristalline est hexagonale, du type $D8_8$ (2); les paramètres sont $a = 7{,}18_4$ Å et $c = 5{,}05_8$ Å. Aux températures inférieures à l'ambiante, la substance est fortement ferromagnétique et très difficile à saturer; ce résultat est caractéristique de l'existence d'une très grande énergie d'anisotropie magnétocristalline; il confirme la valeur $1{,}2.10^6$ ergs/cm$^3$ déterminée par S. E. Szczenioswki (4) à la température ordinaire. A chaque température T, l'aimantation spontanée $\sigma_s$ a été déterminée en extrapolant jusqu'à l'axe des ordonnées les courbes ($\sigma$, $1/H^2$); l'erreur peut atteindre 3 % aux très basses températures. L'aimantation à saturation absolue $\sigma^0$ (courbe 1, *fig.* 1) est égale à 105 u.é.m. C.G.S., soit en moyenne un moment de 1,85 magnéton de Bohr ($\mu_B$) par atome de manganèse; le point de Curie ferromagnétique $\theta_f$ est à 293°K. La susceptibilité paramagnétique $\chi$ obéit à une loi de Curie-Weiss (courbe 2, *fig.* 1) avec un point de Curie paramagnétique $\theta_p$ à 335°K et une constante de Curie moléculaire égale à 7,30, qui correspond à un moment de spin seul égal à 2,56 $\mu_B$ par atome de manganèse. De l'analyse classique de nos résultats, nous constatons que le moment du manganèse dans l'état paramagnétique est plus grand que le moment ferromagnétique; ces deux moments sont inférieurs à la valeur de 3 $\mu_B$ généralement attribuée au moment de cet atome pour interpréter les propriétés magnétiques des alliages binaires Mn-Ni (5) ou MnAs (6). La linéarité de ($1/\chi$, T) est spécifique du comportement paramagnétique des substances à un seul type de porteurs de moment; cependant, la droite correspondante peut également être considérée comme la tangente au point de Curie à une hyperbole représentant la variation ($1/\chi$, T) d'une substance à deux types de porteurs (7). Cette dernière remarque est à rapprocher du fait que dans $Mn_5Ge_3$, les atomes de manganèse sont répartis sur deux sites cristallographiques différents; deux atomes sont dans les

positions 4 $d$ et trois en 6 $g$; de la variation de l'intégrale d'échange en fonction de la distance entre couches magnétiques (7), on peut prévoir que les interactions entre atomes sur les sites $d$ sont faibles et négatives

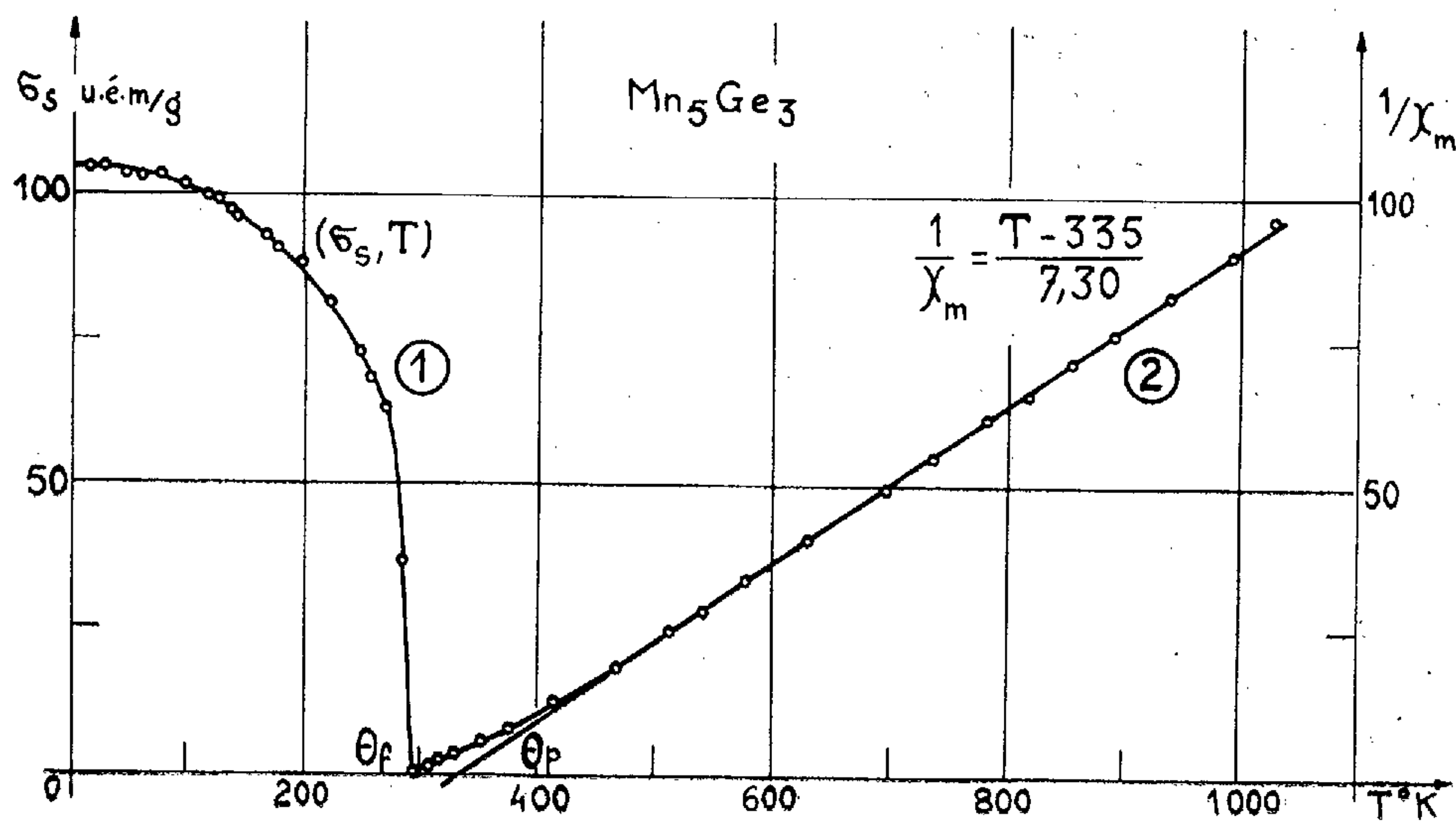


Fig. 1

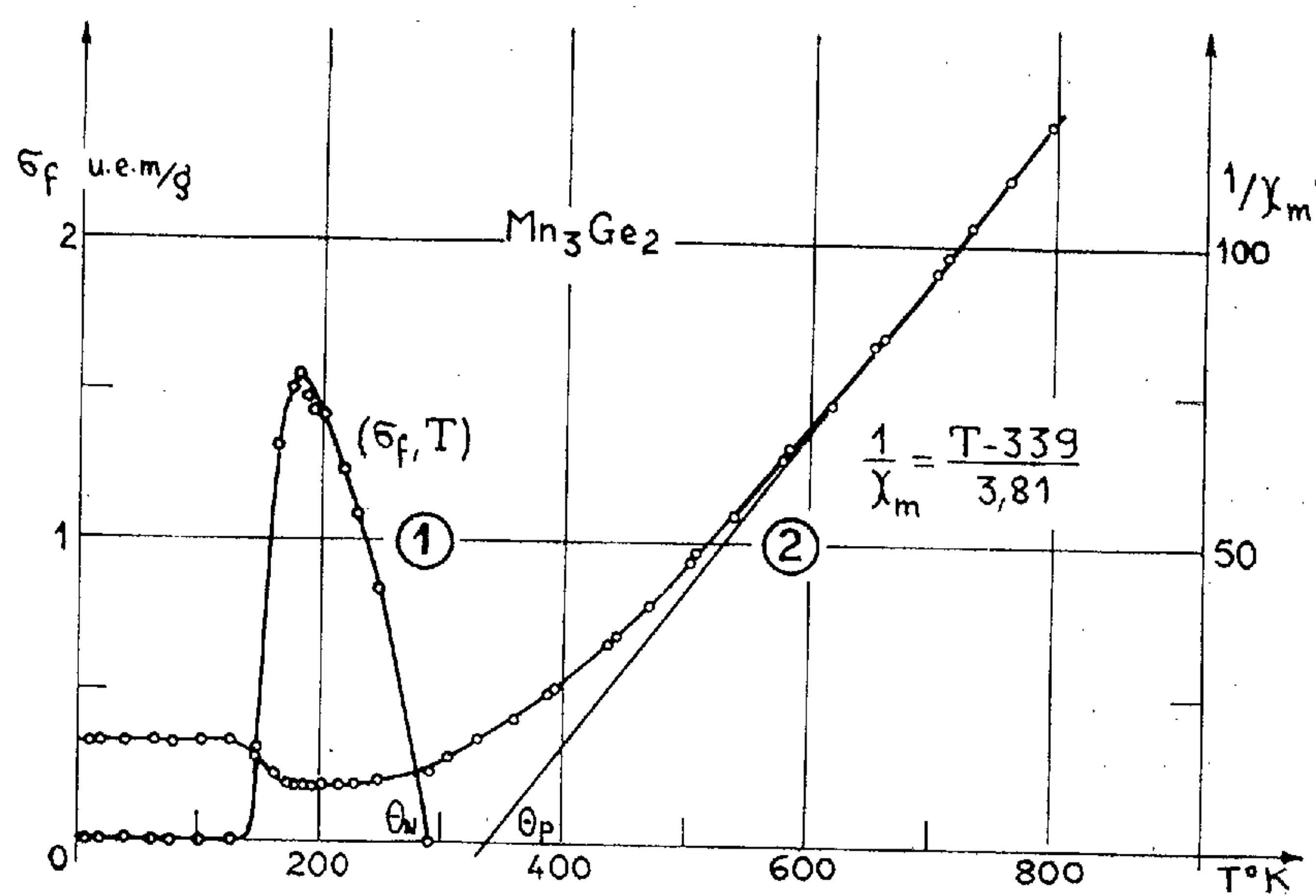


Fig. 2

alors que toutes les autres sont positives. On peut alors émettre diverses hypothèses pour interpréter ces résultats; par exemple, une partie seulement des porteurs serait orientée à basse température (8); ou bien, le moment des atomes de manganèse sur les sites $d$ est différent de celui des atomes sur les sites $g$ (9); ou encore un ordre antiparallèle des moments s'établit à basse température.

L'alliage $Mn_3Ge_2$ a été préparé sous atmosphère d'argon. Le mélange des poudres est fondu à 1100°C pendant 2 h, puis refroidi par paliers en trois jours jusqu'à 600°C. La structure cristalline n'est pas connue. Entre 4,2 et 700°K, les variations ($\sigma$, H) peuvent être rangées en trois catégories. A des températures inférieures à 130°K, les courbes correspondantes présentent une concavité tournée vers l'axe des ordonnées; il n'y a pas d'aimantation rémanente; la susceptibilité est définie par le coefficient angulaire de la tangente à l'origine; elle est constante dans l'intervalle de températures considéré (courbe 2, *fig.* 2). Entre 130°K et l'ambiante, les courbe ($\sigma$, H) ont la même allure que dans l'intervalle ci-dessus, mais présentent un terme ferromagnétique superposé $\sigma_f$. La variation ($\sigma_f$, T) (courbe 1, *fig.* 2) passe par un maximum de 1,56 u.é.m. C.G.S. à 180°K et s'annule à 290°K. A des températures supérieures à 290°K, la substance est paramagnétique; ($1/\chi$, T) tend vers une droite de Curie-Weiss à partir de laquelle on définit une température de Curie paramagnétique à 339°K et une constante de Curie moléculaire de 3,81 qui correspond à un moment de spin seul de 2,35 $\mu_B$ par atome de manganèse. Au-dessous de 300°K, les résultats présentent une certaine analogie avec ceux observés sur $Fe_2O_3\alpha$ [10]; $Mn_3Ge_2$ serait antiferromagnétique; vers 150°K se produirait un changement de direction privilégiée d'antiferromagnétisme auquel serait liée l'apparition du faible ferromagnétisme superposé; ce dernier disparaît au point de Néel, de l'ordre de 290°K. La susceptibilité est constante au-dessous de 150°K. Cependant, la valeur positive du point de Curie paramagnétique n'est pas compatible avec un comportement antiferromagnétique classique. La forme des courbes ($\sigma$, H) est influencée par l'anisotropie magnétocristalline. Nos résultats confirment ceux de I. G. Fadikov et Y. N. Tsiovkin [11] obtenus à un seul champ de 1250 Oe.

(1) U. Zwicker, O. Jahn et K. Schubert, *Z. Metallkde*, Dtsch, 40, 1949, p. 433.
(2) L. Castelliz, *Z. Metallkde*, Dtsch, 16, 1955, p. 198.
(3) M. J. Barbier-Andrieux, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 754.
(4) S. E. Szczeniowski et A. Wrzeciono, à paraître dans *Journal of the Physical Society of Japan*, 17.
(5) Ch. Sadron, *Ann. Phys.*, 17, 1932, p. 371.
(6) Ch. Guillaud, *Thèse*, Strasbourg, 1943; *Ann. Phys.*, 4, 1949, p. 671.
(7) L. Néel, *Ann. Phys.*, 5, 1936, p. 232.
(8) L. Néel, *Ann. Phys.*, 8, 1937, p. 237.
(9) K. Yanikochi, K. Kanematsu et T. Ohoyama, à paraître dans *Journal of the Physical Society of Japan*, 17.
(10) L. Néel et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2172.
(11) I. G. Fakidov et Y. N. Tsiovkin, *Fizika Metallov*, 7, 1959, p. 685.

*(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.)*

MAGNÉTISME. — *Sur un cas particulier de ferrimagnétisme.* Note de MM. **Avénir Vassiliev**, **Jean Nicolas** et **Mieczislaw Hildebrandt**, transmise par M. Louis Néel.

Les moments à saturation des substances répondant à la formule

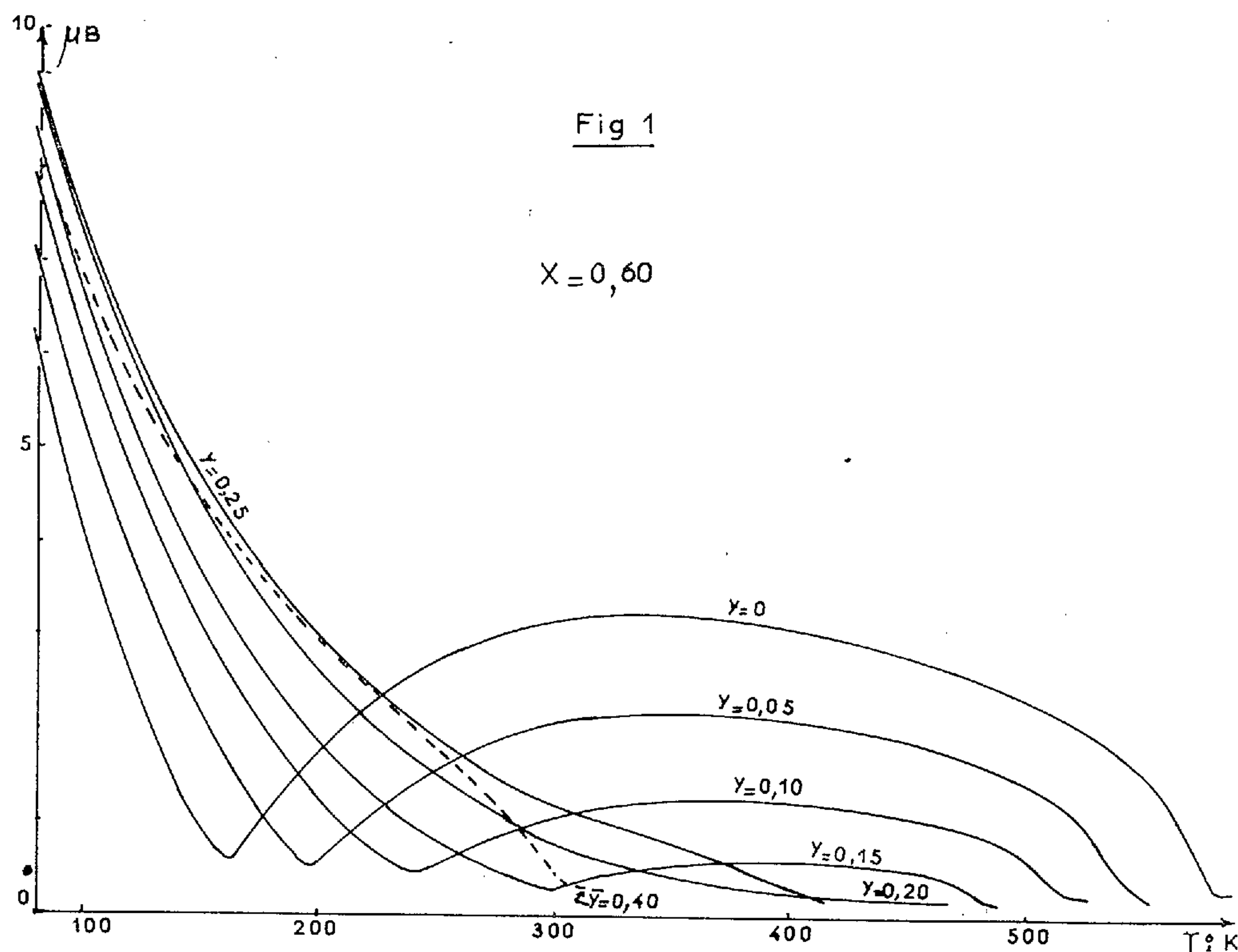
$$3[(1-x)\,Y_2O_3,\ x\,Gd_2O_3],\ 5[(1-y)\,Fe_2O_3,\ y\,Al_2O_3]$$

ont été mesurés en fonction de la température. Les points de Curie $\theta_f$ et de compensation $\theta_c$ ont été déterminés. Il apparaît qu'il est possible de réaliser des composés satisfaisant à la condition $\theta_c = \theta_f$. Les résultats sont discutés.

La préparation des substances correspondant à la formule

$$3[(1-x)\,Y_2O_3,\ x\,Gd_2O_3]\,5[(1-y)\,Fe_2O_3,\ y\,Al_2O_3],$$

avec $x = 0; 0,1, \ldots; 0,9; 1$ et $y = 0; 0,05; \ldots; 0,45; 0,50$ et les mesures des moments à saturation en fonction de la température ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles exposées en (1).

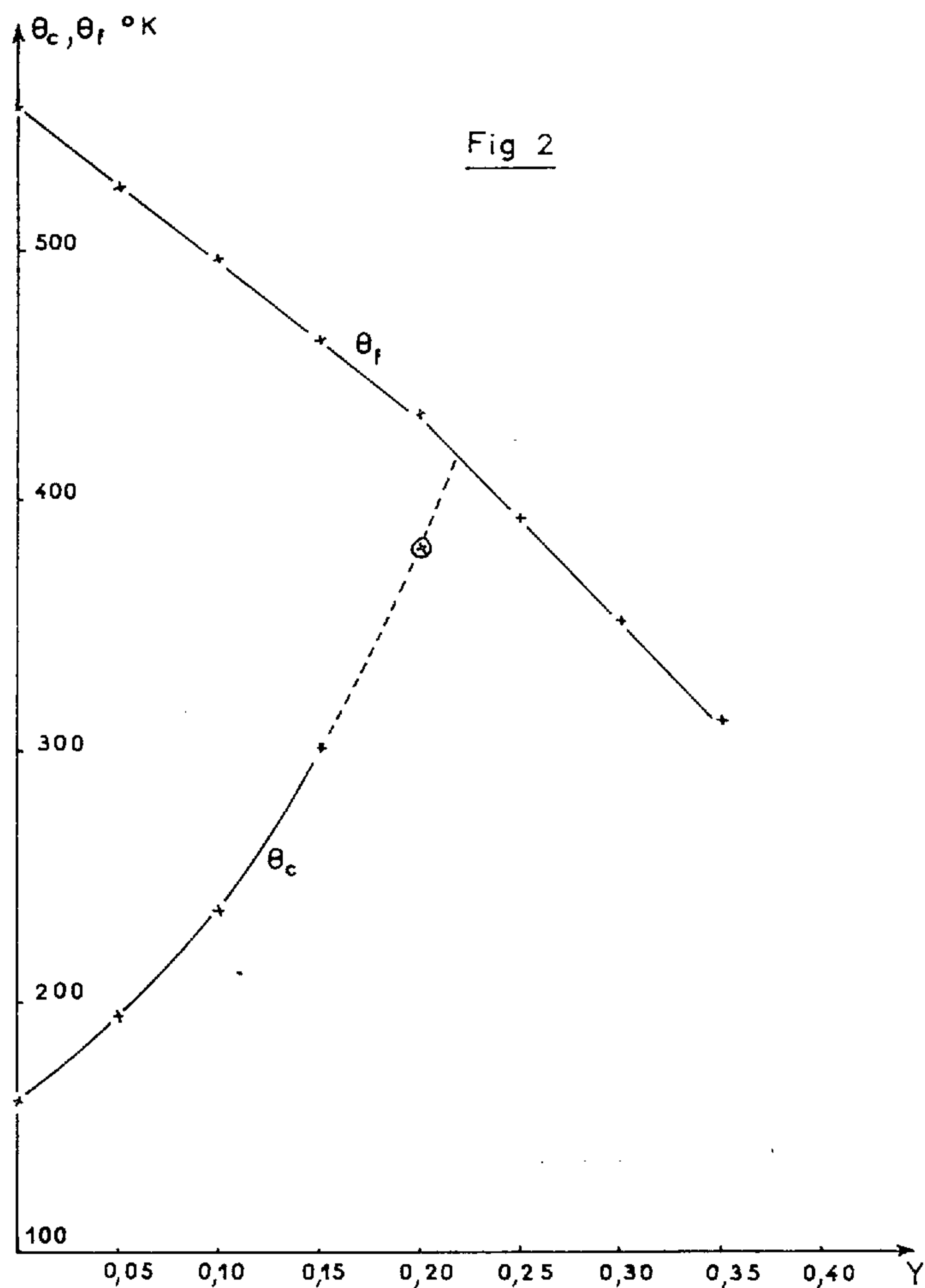



Les moments à saturation extrapolés à 0°K pour $x = 0$ montrent que les ions $Al^{+++}$ ont la tendance d'occuper les sites *d*, mais une certaine proportion croissant avec *y*, se loge dans un site *a*.

Pour $x \geqq 0,1$ ont apparu des points de compensation $\theta_c$ se déplaçant vers les températures élevées lorsque le taux *y* d'ions $Al^{+++}$ croît.

La figure 1 donne à titre d'exemple quelques moment $\sigma_{\mu_B}$ exprimés en magnétons de Bohr ($\mu_B$) par molécule, en fonction de la température pour $x = 0,6$ et pour $y = 0$, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25 et 0,40.

La figure 2 donne les points de Curie $\theta_f$ en fonction de $y$ pour $x = 0$. Il a été vérifié que pour $x > 0$, les courbes de $\theta_f$ en fonction de $y$ sont très voisines de la précédente, ce à quoi il était possible de s'attendre en considérant la courbe de $\theta_f$ en fonction de $x$ avec $y = 0$ donnée par (1).




Sur cette figure ont été portés les points de compensation $\theta_c$. La précision de la détermination du point $\theta_c$ correspondant à $y = 0,2$ est médiocre du fait de la forme de la courbe de $\sigma$ en fonction de la température.

Cependant, en extrapolant la courbe de $\theta_c$ en fonction de $y$, il apparaît qu'il est possible de réaliser des matières satisfaisant à la condition $\theta_c = \theta_f$.

La figure 1 montre que la courbe de $\sigma_0 = f(T)$ correspondant à $y = 0,2$ est pratiquement une fonction décroissante uniforme de la température, dont la concavité est dirigée vers le haut, et dont le point de Curie $\theta_f$ est à

peine décelable. Pour $y = 0,25$, le point de Curie est plus marqué, mais $\theta_c$ a disparu.

S'il était possible de considérer l'ensemble des sous-réseaux $a$ et $d$ comme un seul sous-réseau $a'$, $c$ étant le second sous-réseau par désigné $b'$, $\theta_c = \theta_f$ impliquerait d'après L. Néel [(²), relation (36)] : $\lambda(\alpha + 1) - \mu(\beta + 1) = 0$, ce qui entraîne

$$\sigma = n^2 C\lambda\mu[\lambda(1+\alpha) - \mu(1+\beta)]^2 = 0 \qquad [cf.\ (^2),\ \text{relation}\ (16)].$$

La relation (14) donnée par L. Néel (²) se réduirait alors à $1/\chi = T/C + 1/\chi_0$, c'est-à-dire que la courbe de $1/\chi$ en fonction de la température serait une droite comme celle des ferromagnétiques classiques (loi de Curie-Weiss).

L'étude des moments à saturation mentionnée ci-dessus ainsi que les résultats donnés par R. Pauthenet (³) et R. Aléonard (⁴) montrent que cela peut être valable en première approximation mais qu'un traitement plus rigoureux nécessiterait de considérer le modèle à trois sous-réseaux.

(¹) A. VASSILIEV, J. NICOLAS et M. HILDEBRANDT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2529.

(²) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 12ᵉ série, 3, mars-avril 1948, p. 137-268.

(³) R. PAUTHENET, *Thèse*, Grenoble, 1958.

(⁴) R. ALÉONARD, *J. Phys. Chem. Solids*, 15, 1960, Pergamon Press, Grande-Bretagne, p. 167-182.

(*C. S. F., Département de Recherches physicochimiques, Puteaux, Seine.*)

OPTIQUE ULTRA-HERTZIENNE. — *Mesure de l'anisotropie diélectrique du gypse à* 10 000 MHz. Note (*) de MM. **Roger Servant** et **Claude Demau**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les constantes diélectriques principales du gypse ont été mesurées, après que les directions diélectriques principales perpendiculaires à l'axe binaire (et présentant le phénomène de dispersion des axes) aient été déterminées. Elles sont $\varepsilon_g = 10{,}30$, $\varepsilon_m = 5{,}24$, $\varepsilon_p = 5{,}10$. Le gypse présente donc, aux microondes, une très forte biréfringence.

Dans le cadre des mesures d'anisotropie diélectrique des cristaux et matériaux stratifiés effectuées au laboratoire, il nous a paru intéressant d'étudier l'anisotropie diélectrique du gypse, dans la bande des 3 cm. Ce qui rend cette étude particulièrement intéressante, c'est que ce cristal est pratiquement sans absorption (l'eau de cristallisation de $CaSO_4$, $2H_2O$ étant une eau « liée »), et que son anisotropie est très grande.

Nous avons utilisé un banc de mesures hyperfréquences, en guide rectangulaire, pour la bande X, et nous avons employé la méthode dite du « court-circuit ». Dans cette méthode, une lame d'échantillon, remplissant toute la section du guide et d'épaisseur $e$ (ici de l'ordre de 2 mm) est placée contre un court-circuit terminal.

L'étude de la permittivité moyenne $\varepsilon_m$ ne présente pas de difficulté, car l'axe binaire du gypse (perpendiculaire au plan de clivage parfait) est certainement axe diélectrique principal. Il suffit donc de tailler une lame plan-parallèle parallèlement à cet axe et de la découper suivant un rectangle de $10{,}16 \times 22{,}86$ mm ayant la section même du guide, l'axe binaire étant parallèle au petit côté, donc dans la direction du champ électrique du mode $TE_{01}$. On trouve $\varepsilon_m = 5{,}24$.

Par contre, la détermination des deux autres permittivités principales présente une difficulté, car on ne connaît pas, *a priori*, la direction des axes principaux diélectriques situés dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire (et perpendiculaires entre eux). Pour lever cette difficulté, nous avons opéré de la façon suivante : Nous utilisons une série de lames perpendiculaires à l'axe binaire (donc limitées par des faces naturelles de clivage parfait), de section $10{,}16 \times 22{,}86$ mm, et telles qu'une direction fixe dans le cristal, à savoir la trace du clivage « fibreux », fasse un angle variable $\alpha$ (de 15 en 15°) avec le petit côté de la section, donc avec le champ électrique du mode $TE_{01}$ se propageant dans le guide. Nous admettons alors que la méthode du court-circuit fournit une valeur « globale » $\varepsilon_E$ de la permittivité, que P. Pulou ([1]) appelle le « pouvoir inducteur spécifique dans la direction du champ » :

$$\varepsilon_E = \varepsilon_g \cos^2 u + \varepsilon_p \sin^2 u, \qquad \text{avec} \quad u = \theta - \alpha,$$

où $\theta$ est l'angle de l'axe diélectrique relatif à $\varepsilon_g$ avec la direction repère.

Nous traçons un diagramme polaire en portant les diverses valeurs expérimentales de $\varepsilon_E$ suivant les directions du champ excitateur et nous obtenons (*fig.* 1) un diagramme caractéristique.

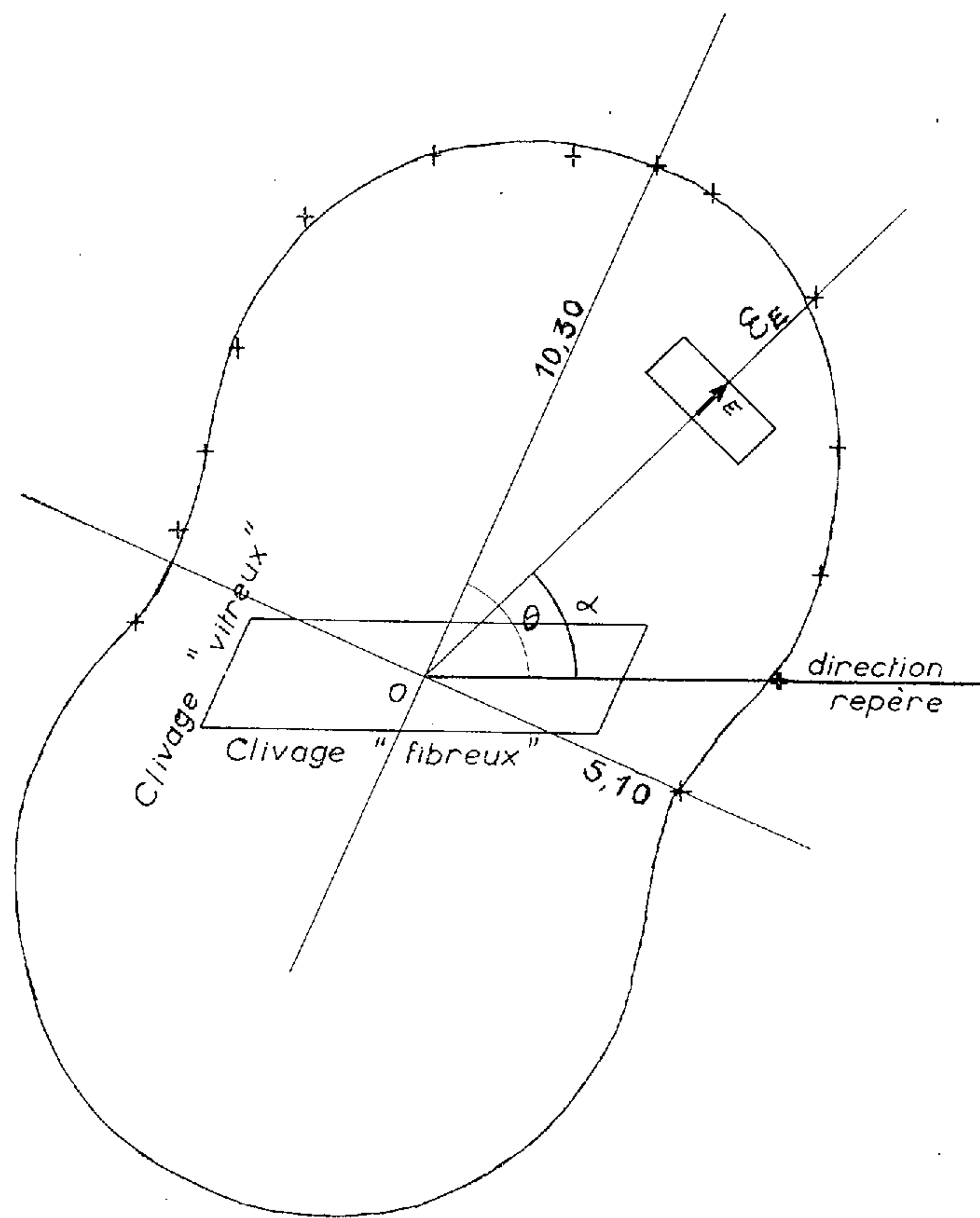



Fig. 1.

(Ce diagramme, en forme d'haltère, se réduirait pratiquement à un diagramme elliptique, si l'anisotropie était faible, ce qui se produit très souvent, mais n'est pas le cas ici.) Les axes de symétrie du diagramme fournissent les directions diélectriques principales, et, pour ces directions $\varepsilon_E$ devient la permittivité vraie. On trouve : $\varepsilon_g = 10{,}30$, $\varepsilon_p = 5{,}10$ et l'on voit que l'axe diélectrique principal, correspondant à $\varepsilon_g$, est parallèle au clivage « vitreux ».

Ainsi, le gypse présente un exemple d'exceptionnelle anisotropie diélectrique. Dans le langage optique, la biréfringence $(n_g - n_p)$ est considérable. Elle atteint 0,96. D'autre part, le relevé des directions diélectriques principales perpendiculaires à l'axe binaire montre que le phénomène de « dispersion des axes » avec la longueur d'onde [2] se parachève pour des fréquences où les phénomènes de polarisation atomique l'emportent progressivement sur les phénomènes de polarisation induite électronique

et où les alignements d'atomes ou d'ions en longues chaînes deviennent d'une influence prépondérante.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) R. Pulou, *Thèse*, Toulouse, 1949.

(2) P. Fleury et J. P. Mathieu, *Images optiques*, Paris, 1956, p. 216; M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, London, 1959, p. 664.

(*Laboratoire d'optique ultra-hertzienne, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mesures du spectre d'absorption d'un rubis excité pour l'étude de son fonctionnement en maser optique.* Note de MM. **François Gires** et **Guy Mayer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une irradiation lumineuse puissante dépeuple notablement le niveau fondamental $4A_2$ des ions chrome du rubis au profit des niveaux $^2E$. Les bandes d'absorption normales s'en trouvent affaiblies; de nouvelles bandes, liées à des transitions partant des niveaux $^2E$, apparaissent. Ces effets permettent de mesurer le nombre d'ions restés en $4A_2$. Au seuil de fonctionnement en maser optique, ce nombre est supérieur à celui qui prévoit la théorie de l'inversion des niveaux.

Le spectre d'absorption normal d'un rubis contenant un nombre $N_0$ d'ions $Cr^{3+}$ égal à $10^{19}\ cm^{-3}$ est représenté par la courbe en trait plein de la figure 1. Sans la présence des ions chrome trivalents, l'alumine serait parfaitement transparente dans ce domaine spectral. Les ordonnées $N_0\sigma_0$ sont définies par l'équation

$$I = I_0 e^{-N_0 \sigma_0 d}, \tag{1}$$

où $I_0$ est l'intensité de la lumière de mesure à l'entrée de l'échantillon et I son intensité à la sortie, $d$ est la distance parcourue dans l'échantillon. La figure 2 montre le schéma des niveaux de l'ion $Cr^{3+}$.

Les bandes d'absorption du rubis normal correspondent à des transitions entre le fondamental $4\,A_2$ et les bandes $4\,F_1$, $4\,F_2$ et ultraviolette. T. H. Maiman (1) a montré qu'après un séjour inférieur à la microseconde dans ces bandes, l'ion $Cr^{3+}$ passe le plus fréquemment sur un des deux niveaux $^2E$ d'où, après une vie moyenne $\tau$ assez longue ($\tau \simeq 3{,}4.10^{-3}$ s), il retombera en $4\,A_2$ par émission d'un photon ($1/\lambda = 1{,}44.10^4\ cm^{-1}$).

En excitant le rubis à l'aide de lampes « flash » au xénon, riches en vert et en violet, on dépeuple notablement $4\,A_2$ au profit des niveaux $^2E$.

*Détails expérimentaux.* — Le cylindre de rubis, long de 3,9 cm suivant l'axe cristallographique $c$, est placé selon l'axe d'une lampe flash hélicoïdale FT 524, alimentée par une capacité de 80 μF chargée à 5 kV. Le petit diamètre du rubis, 0,4 cm, permet une irradiation homogène en volume. Pour distinguer la faible lumière de mesure de l'éclair éblouissant du flash excitateur, nous la modulons (2) à la fréquence de $6{,}5.10^4\ s^{-1}$. Elle est polarisée rectilignement. La largeur de bande du filtre électrique accordé placé derrière le photomultiplicateur vaut $1{,}5.10^4\ s^{-1}$. Le « flash » excitateur dure environ $10^{-4}$ s. La population $n$ des états excités $^2E$ atteint alors sa valeur maximale; elle décroît ensuite exponentiellement avec la vie moyenne $\tau = 3{,}4.10^{-3}$ s. La courbe de l'intensité lumineuse transmise pendant les 5 ms suivant le déclenchement du « flash » est photographiée sur un oscilloscope.

*Résultats expérimentaux.* — A l'aide de 190 de ces photographies, nous avons construit la courbe en tirets de la figure 1 qui représente l'absorption

du rubis au moment où la population $n$ de l'état passe par un maximum dans notre cycle d'excitation. Le pouvoir de résolution de notre optique, suffisant pour l'étude des transitions de niveaux fins à bande large, ne nous permet pas de « voir » les transitions entre niveaux fins.

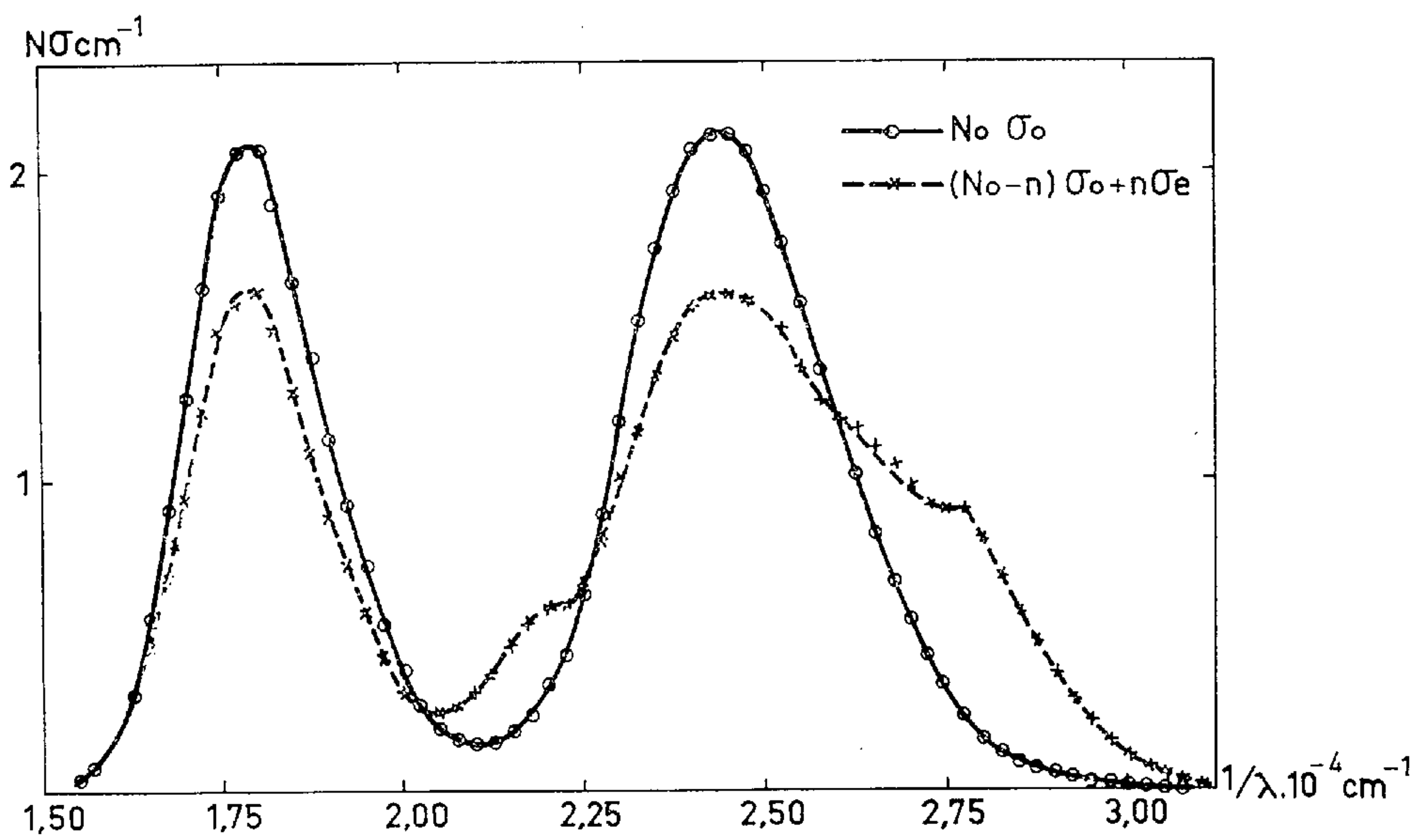



FIG. 1

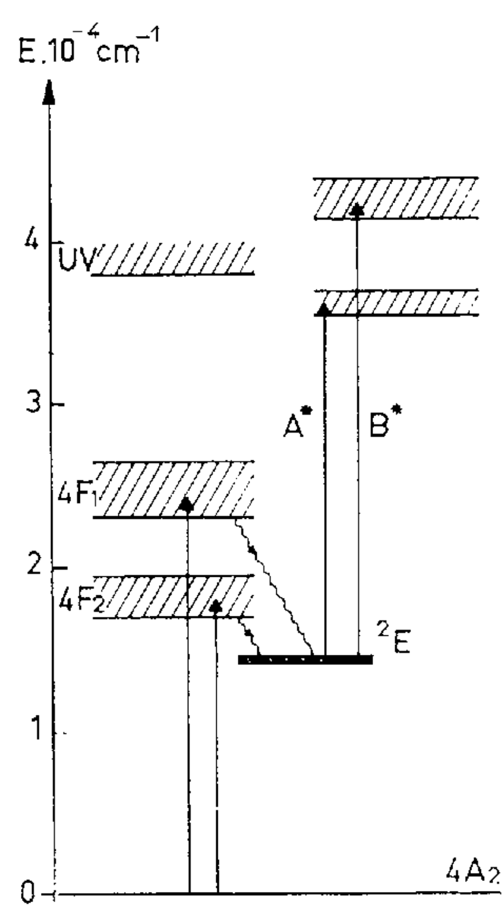



FIG. 2

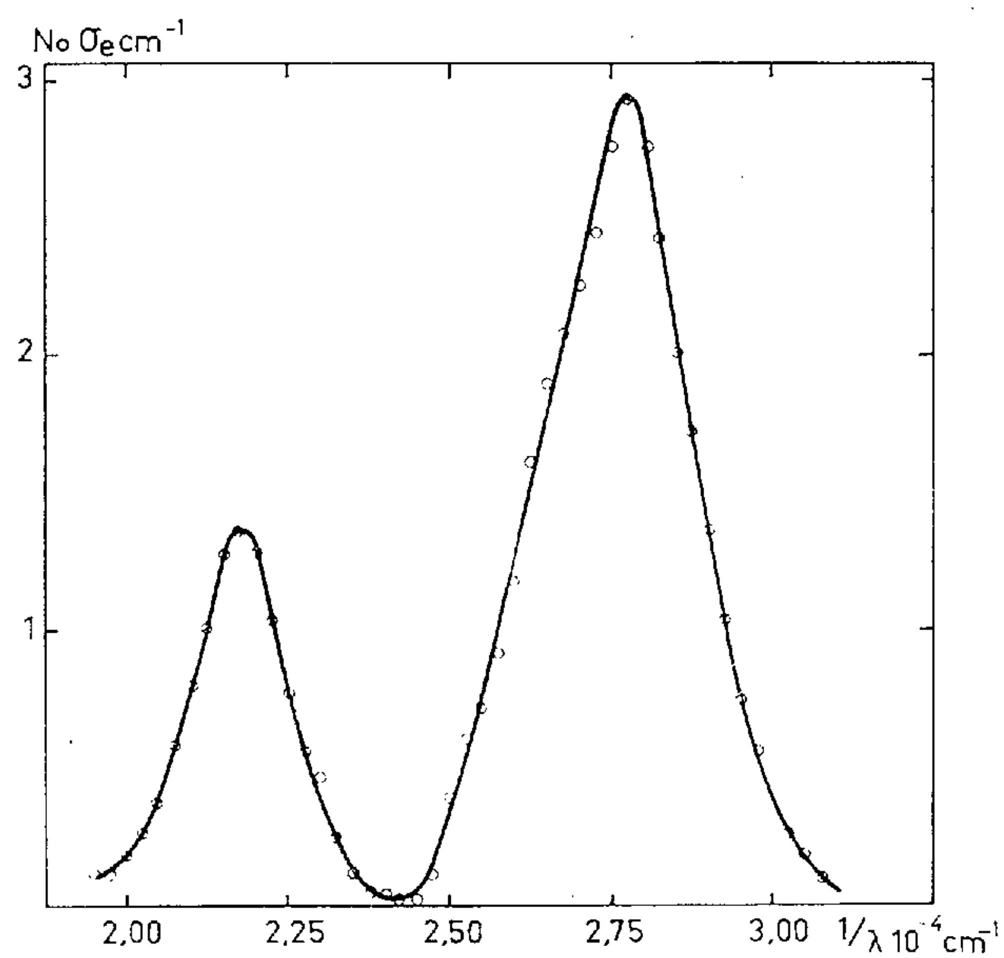



FIG. 3

Dans le domaine spectral 1,5 à $2,0.10^4$ $cm^{-1}$, le rubis excité est moins absorbant que le rubis normal. Soit N la population minimale du fondamental pendant l'expérience; la comparaison des deux courbes dans ce

domaine donne $N/N_0 \simeq 0{,}75$. La même comparaison effectuée dans un petit intervalle autour de $2{,}45.10^4\ cm^{-1}$ donne la même valeur.

Au contraire, de part et d'autre de la bande violette d'absorption normale, le rubis excité est le plus absorbant. Cela est dû aux effets des transitions schématisées en $A^*$ et $B^*$ sur la figure 2. La constante de temps selon laquelle disparaît ce phénomène d'augmentation d'absorption est égale, comme dans le cas du phénomène de diminution d'absorption dans la bande verte à la vie moyenne de l'état $^2E$. Ceci se vérifie moins bien dans la bande violette, mais il est néanmoins raisonnable de supposer $n + N \simeq N_0$, c'est-à-dire que seuls les niveaux $^2E$ ont une vie moyenne longue.

Munis des résultats $N = 0{,}75\ N_0$ et $n = 0{,}25\ N_0$, nous pouvons, dans les domaines spectraux où l'effet négatif $-n\sigma_0$ sur l'absorption dû à la dépopulation de $4\ A_2$, se superpose à l'effet positif $+n\sigma_e$ de la population de $^2E$, faire la part de l'un et de l'autre. Ce n'est qu'au-delà de $2{,}8.10^4\ cm^{-1}$ que ce dernier effet existe seul et T. H. Maiman (1) l'a observé. La figure 3 montre, ainsi isolé par ce calcul, le spectre $N_0\sigma_e$ de l'absorption de l'ion $Cr^{3+}$ dans l'état $^2E$. L'absorption au sommet des deux bandes est du même ordre de grandeur que celles de $Cr^{3+}$ à l'état fondamental; à $2{,}175.10^4\ cm^{-1}$, on a $\sigma_e = 1{,}37.10^{-19}\ cm^2$; et à $2{,}775.10^4\ cm^{-1}$, on a $\sigma_e = 2{,}95.10^{-19}\ cm^2$. Notre calcul de $\sigma_e$ n'en donne qu'une valeur moyenne sur les sous-niveaux $2\ \overline{A}\ (^2E)$ et $\overline{E}\ (^2E)$.

*Conséquences relatives au maser optique.* — Les conditions d'excitation de ces expériences correspondent au seuil de fonctionnement en maser optique de notre échantillon quand il est muni à ses extrémités de miroirs de pouvoir réflecteur 0,9. Mais d'après la théorie de l'inversion des niveaux, ce seuil devrait correspondre à $N < 0{,}5\ N_0$. Nous discuterons dans une prochaine publication deux façons d'expliquer ce désaccord :

*a.* L'interprétation de nos expériences en termes de populations des niveaux $4\ A_2$ et $^2E$ peut être incorrecte;

*b.* Un décalage en fréquence des raies d'absorption et d'émission relatives à la transition $4\ A_2 - \overline{E}\ (^2E)$ rendrait possible le fonctionnement en maser optique sans inversion des niveaux. Deutschbein (3) a observé un tel décalage.

(1) T. H. MAIMAN, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 564; *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1151.
(2) F. GIRES et G. MAYER, à paraître au *Journal de Physique*.
(3) O. DEUTSCHBEIN, *Naturwiss.*, 30, 1942, p. 228.

(*Département de Physique appliquée, C. S. F., Corbeville.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Méthode d'obtention de contacts rectifiants monocristallins, cuivre-oxyde cuivreux.* Note de M^me^ **Josiane Bougnot** et M. **Clément Uny**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs décrivent une méthode de fabrication de contacts cuivre-oxyde cuivreux monocristallins, par oxydation épitaxique de plaquettes monocristallines de cuivre, de faces parallèles au plan (111). Ils obtiennent des couches épaisses d'oxyde cuivreux, dépourvu de mâcles.

1. *Introduction.* — Dans une Note antérieure [1], l'un d'entre nous a étudié au diffractographe électronique la croissance épitaxique de couches d'oxyde cuivreux sur monocristal de cuivre. Les paramètres favorables à la formation de cristallites orientés étaient : température d'oxydation de 500°C, pression d'oxygène $7,5.10^{-2}$ mm Hg. K. R. Dixit et V. V. Agashe [2] ont montré, sur des échantillons polycristallins, que le



Cliché 1 (G × 375).

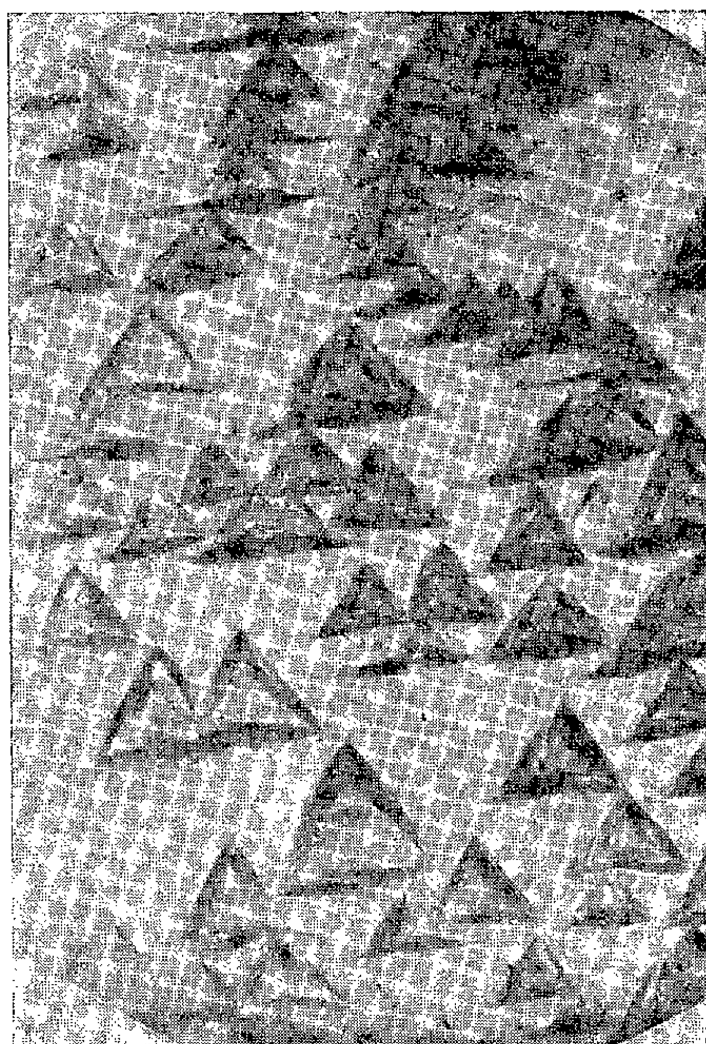
pouvoir redresseur du contact métal-semi-conducteur commençait à devenir important si la température d'oxydation était d'au moins 800°C et si, après oxydation, le refroidissement était lent.

En opérant comme il est dit dans [1], mais à une température d'oxydation de 900°C, la couche d'oxyde obtenue est constituée par la juxtaposition de gros cristallites de $Cu_2O$ ne présentant pas une orientation unique (*voir* cliché 1), ce qui est confirmé par l'étude du diagramme de diffraction électronique. Le mode opératoire a donc été modifié.

2. *Procédé de fabrication.* — La plaquette de cuivre dont les faces sont orientées suivant le plan (111) est chauffée à 500°C durant 1 h sous un vide

de $10^{-5}$ mm Hg. Après ce dégazage, on réalise une première oxydation à cette température durant 15 mn sous une pression d'oxygène de $7{,}5.10^{-2}$ mm Hg.

Celle-ci a pour but de favoriser la formation de germes de $Cu_2O$ d'orientation identique [*voir* cliché 7 dans ([3])]. Puis, maintenant constante la pression d'oxygène, on élève la température jusqu'à 900°C et on l'y maintient durant un temps *t*, choisi en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde qu'on se propose d'obtenir. Enfin, on impose une vitesse de refroidissement au moyen d'un régulateur à programme, ce refroidissement pouvant s'effectuer, soit sous la pression d'oxygène de $7{,}5.10^{-2}$ mm Hg, soit sous un vide de l'ordre de $10^{-5}$ mm Hg.



Cliché 2 (G × 480).

3. *Contrôles.* — L'étude au diffractographe électronique montre que la couche d'oxyde est monocristalline, son plan d'accolement sur le plan (111) du cuivre étant le plan (111) du $Cu_2O$, l'axe [110] de l'oxyde cuivreux étant parallèle à l'axe [110] du cuivre. De plus, l'examen du diagramme indique l'absence de mâcles; ceci a été vérifié en produisant des figures de corrosion sur le $Cu_2O$ au moyen d'une attaque par une solution de persulfate d'ammonium durant quelques secondes, et en observant la surface au microscope optique (*voir* cliché 2).

L'épaisseur de la couche d'oxyde est déterminée par pesée avec une microbalance et par réduction électrolytique ([4]). On trouve quelques microns pour $t \simeq 1$ h et quelques dizaines de microns pour $t \simeq 4$ h.

L'étude du pouvoir redresseur des contacts métal-semi-conducteurs, ainsi fabriqués, a montré l'influence importante de la pression d'oxygène existant dans l'enceinte laboratoire durant le refroidissement. Dans une prochaine publication seront donnés les résultats concernant cette étude.

(1) J. Bougnot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2541.
(2) K. R. Dixit et V. V. Agashe, *Ind. J. Phys.*, 31, 1957, p. 466.
(3) J. Bougnot et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1683.
(4) H. A. Miley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1938, p. 2626.

*(Institut d'Études nucléaires d'Alger.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du pH et de la formation de complexes sur l'oxydation anodique de l'amalgame d'indium.* Note (*) de Mme **Mylène Bréant** et M. **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié le pouvoir réducteur de l'amalgame d'indium par chronoampérométrie linéaire en utilisant un amalgame dilué comme électrode à goutte pendante. Ils ont mesuré le potentiel $E_{1/2\ an}$ en fonction du pH en utilisant des solutions-tampon non complexantes. De pH 0 à 5,5 $E_{1/2}$ est constant et égal à — 0,44₅ ± 0,01 V/E. C. S. Il décroît comme — 0,08 pH jusqu'à pH 14. En présence d'agent complexant, l'abaissement du potentiel de demi-vague peut atteindre 300 mV.

Au cours d'une étude sur la prévision des propriétés réductrices des amalgames liquides à l'aide de leurs courbes intensité-potentiel d'oxydation, nous avons mis en évidence la variation du potentiel de demi-vague anodique ($E_{1/2\ an}$) de l'amalgame d'indium en fonction du pH de la solution en contact avec cet amalgame.

Nous avons étudié la dissolution anodique de l'amalgame par chronoampérométrie linéaire selon la méthode que nous avions précédemment mise au point pour l'amalgame de zinc [1].

Nous avons tracé les courbes $i = f(E)$ au polarographe enregistreur M. E. C. I. avec une variation continue du potentiel de 160 mV/mn.

Nous avons utilisé la cellule M. E. C. I. du type H et un montage à deux électrodes : une électrode de référence (cathode) au calomel et au chlorure de potassium saturé (E. C. S.) et une électrode indicatrice à goutte pendante d'amalgame [1] qui joue le rôle d'anode : l'amalgame utilisé, dont la concentration en indium est environ $10^{-3}$ M, est obtenu par électrolyse à courant constant d'une solution de chlorure d'indium chimiquement pur dans l'acide perchlorique normal sur cathode de mercure. Les compartiments anodique (solution étudiée) et cathodique (KCl saturé) de la cellule sont séparés par un joint d'agar-agar et un verre fritté.

Le point essentiel de cette étude est le choix des solutions tampon utilisées pour fixer le pH. Un grand nombre de tampons usuels (acétique, phosphorique, etc.) complexent ou précipitent $In^{3+}$, ce qui ne permet pas d'étudier la seule influence des ions de l'eau $H^+$ et $OH^-$.

Nous avons finalement retenu les solutions-tampon indiquées au tableau I. La force ionique est maintenue constante et égale à 1 par addition de perchlorate de sodium. Les courbes $i = f(E)$ obtenues sont très bien définies dans tous les milieux (*fig.* 1); les potentiels de demi-vague sont reproductibles à ± 10 mV près.

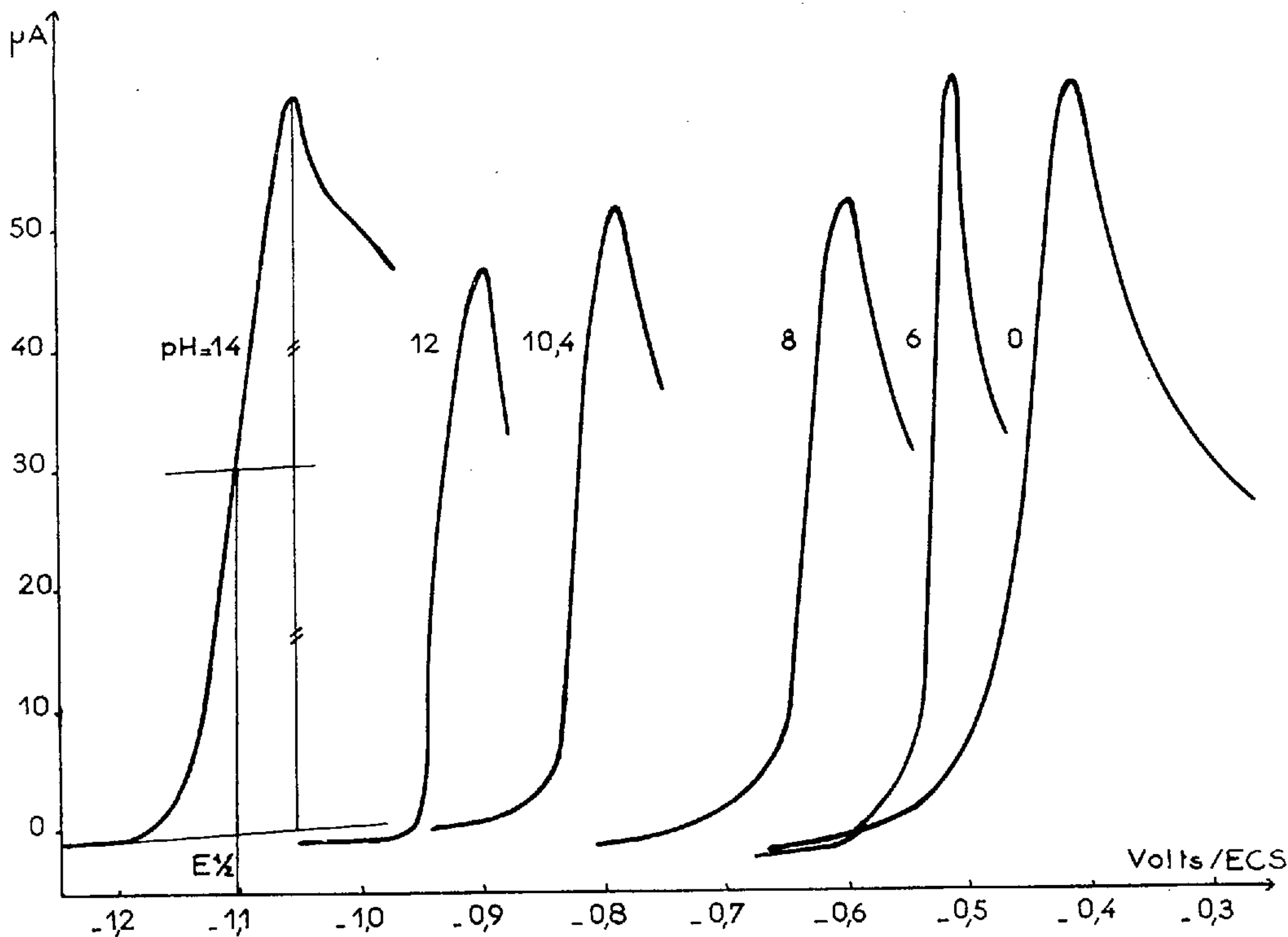
Les valeurs $E_{1/2}$ relevées sur les chronoampérogrammes permettent de tracer la variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH. La courbe obtenue comprend deux parties :

*De pH 0 à 5,5*, le potentiel de demi-vague est sensiblement constant et égal à — 0,44₅ ± 0,01 V.

TABLEAU I.

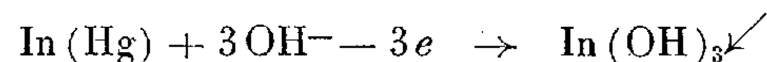
| Solution-tampon. | | pH. | $-E_{1/2\ an}$ (mV). | Pente de la courbe $E_{1/2} = f(pH)$ (mV/un.pH). |
|---|---|---|---|---|
| $HClO_4$ | N | 0 | 445 | 0 |
| | $10^{-1}$ N | 1 | 445-460 | |
| | $10^{-2}$ N | 2 | 440-445 | |
| Suspension de $Al(OH)_3$ dans $NaClO_4$ M | | 4,5 | 465-480 | - |
| $NH_2OH/NH_3OH^+$ | | 6 | 530 | $-80 \pm 10$ |
| | | 7 | 570-580-585 | |
| $NH_2-NH_2/NH_2-NH_3^+$ | | 6,9 | 580-585 | |
| | | 8 | 635-640 | |
| $NH_3/NH_4^+$ | | 8,45 | 685-695 | |
| | | 9,5 | 760-770 | |
| $Y^{4-}/YH^{3-}$ (*) | | 10,4 | 825-830 | |
| NaOH | $10^{-2}$ N | 12 | 940-945 | |
| | $10^{-1}$ N | 13 | 1.035 | |
| | N | 14 | 1.100-1.115 | |

(*) $YH_4$ : acide éthylènediaminetétracétique.




Dans ce domaine l'amalgame d'indium est oxydé en ions $In^{3+}$ en solution et le potentiel de demi-vague est indépendant du pH. $E_{1/2\ an}$ est très supérieur à $E_{1/2\ cath.}$ [— 0,95 V ([2])], le système $In(Hg)/In^{3+}$ est donc un système lent.

*De pH* 5,5 *à* 14, la courbe $E_{1/2} = f(\text{pH})$ est une droite de pente : — 0,08 ± 0,01 V/un. pH. L'amalgame est oxydé suivant la réaction



$$\text{In (Hg)} + 3\,\text{OH}^- - 3e \rightarrow \text{In (OH)}_3\swarrow$$

L'oxydation est d'autant plus facile que la concentration en ions $OH^-$ est plus élevée et le potentiel de demi-vague est alors fonction du pH.

D'après l'équation théorique des courbes intensité-potentiel, le potentiel de demi-vague doit varier comme — 0,058 pH alors que nous observons une variation de — 0,080 pH. L'oxydation de l'amalgame n'est donc pas rapide en milieu alcalin.

TABLEAU II.

| Solution-tampon. | pH. | $-E_{1/2\ an}$ (mV). | $\Delta E_{1/2}$ (mV). |
|---|---|---|---|
| $H_2SO_4N$ | 0 | 465 | 20 |
| HClN | 0 | 555 | 110 |
| HBrN | 0 | 600 | 155 |
| Tampon oxalique | 3,2 | 545-555 | 105 |
| « formique | 3,7 | 575 | 130 |
| » acétique | 4,8 | 635-655 | 200 |
| » hexaméthylènetétramine | 5 | 590-600 | 150 |
| » pyridine | 5,2 | 620 | 175 |
| » citrique | 5,5 | 655-660 | 200 |
| » pyrophosphorique | 6,6 | 750 | 300 |
| » phosphorique | 7,2 | 690 | 235 |

Il est aussi possible d'abaisser le potentiel de demi-vague, à pH constant, en complexant ou en précipitant les ions $In^{3+}$. Nous avons rassemblé dans le tableau II les valeurs minimales (à force ionique 1) des potentiels de demi-vague observés dans différents milieux complexants. L'abaissement $\Delta E_{1/2}$ du potentiel de demi-vague peut atteindre 300 mV.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) Mme M. Bréant et J. C. Merlin, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2295.

(2) J. J. Lingane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2099.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon*, 1, *rue Raulin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la cinétique de la réaction électrochimique entre amalgame de zinc et solution de sulfate de zinc.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des faibles surtensions et des courants correspondants, sur une électrode d'amalgame de zinc en présence de sulfate de zinc, permet de calculer les courants d'échange à l'équilibre $I_{éq}$. La variation des courants $I_{éq}$ en fonction du potentiel $V_0$ de l'électrode à l'équilibre permet le calcul des paramètres cinétiques de la réaction (Zn, Hg) $\rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$.

On a proposé dans une étude théorique précédente [1] l'utilisation des courbes de variation du courant d'échange à l'équilibre $I_{éq}$, en fonction du potentiel d'équilibre $V_0$, d'une électrode, afin de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction. La validité de cette méthode a été vérifiée expérimentalement [2], [3] sur le système amalgame de cadmium/sulfate de cadmium.

L'objet de la présente Note est d'exposer les résultats obtenus sur l'électrode amalgame de zinc/sulfate de zinc.

Pour une telle électrode, en tenant compte de la présence dans la solution d'un grand excès de l'électrolyte support $SO_4Na_2$ 0,5 M, le potentiel à l'équilibre $V_0$ est donné, en fonction des concentrations par la loi de Nernst,

$$V_0 = E_0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{(Zn)}{(Zn^{++})}, \tag{1}$$

$E_0$ étant le potentiel normal du système considéré.

On peut tracer la courbe du courant $i$ en fonction de la surtension $\eta$ anodique ou cathodique de l'électrode. Pour de très faibles surtensions $\eta \ll RT/2\mathcal{F}$, la portion de courbe au voisinage de l'équilibre peut être assimilée à une droite [4], [5], dont la pente $(d\eta/di)_{éq}$ est liée aux valeurs du courant de transfert $I_0$ et aux valeurs absolues des courants limites de diffusion anodique $I_A$ et cathodique $I_K$ par la relation

$$\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{éq} = \frac{RT}{2\mathcal{F}}\left(\frac{1}{I_0} + \frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K}\right). \tag{2}$$

Le courant d'échange à l'équilibre, $I_{éq}$ [6] est lié à ces mêmes valeurs :

$$\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{éq} = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{1}{I_{éq}}. \tag{3}$$

En faisant varier les concentrations $(Zn^{++})$ ou (Zn), $I_{éq}$ tend vers une valeur limite qui est soit $I_A$, soit $I_K$. Les courbes $I_{éq}/V_0$, tracées soit à solution constante, soit à amalgame constant, présentent une portion rectiligne horizontale dont l'ordonnée détermine les valeurs correspondantes

de $I_K$ et $I_A$. On peut alors calculer le courant de transfert $I_0$ à partir de l'équation (2).

Le courant $I_0$ est lié ([7]) aux concentrations par l'équation

$$I_0 = 2\mathcal{F} k_s (\mathrm{Zn})^{1-\alpha} (\mathrm{Zn}^{++})^{\alpha}, \tag{4}$$

$k_s$ étant la constante de vitesse de transfert des charges à l'interface amalgame-solution, $\alpha$ et $1-\alpha$, les coefficients de transfert anodique et cathodique. On trace les courbes $\log I_0$ en fonction de $V_0$ ([8]) et la pente des droites ainsi obtenues est exprimée par

$$\left[\frac{\partial \ln I_0}{\partial V_0}\right]_{\mathrm{Zn}=\mathrm{Cte}} = \alpha \frac{2\mathcal{F}}{\mathrm{RT}}, \tag{5}$$

$$\left[\frac{\partial \ln I_0}{\partial V_0}\right]_{\mathrm{Zn}^{++}=\mathrm{Cte}} = -(1-\alpha) \frac{2\mathcal{F}}{\mathrm{RT}}. \tag{6}$$

On obtient ainsi $\alpha$ et $(1-\alpha)$, puis à l'aide de l'équation (4), la valeur de $k_s$.

La mesure expérimentale est constituée essentiellement par la mesure des courants continus traversant l'électrode lorsque celle-ci est écartée de $\pm 2$ mV de son potentiel d'équilibre. On a employé une électrode à gouttes d'amalgame. La concentration des solutions ($\mathrm{Zn}^{++}$) est comprise entre 0,0005 et 0,1 M. Celle des amalgames (Zn), entre 0,005 ‰ et 10 ‰. Électrolyte support : $SO_4Na_2$ 0,5 M.

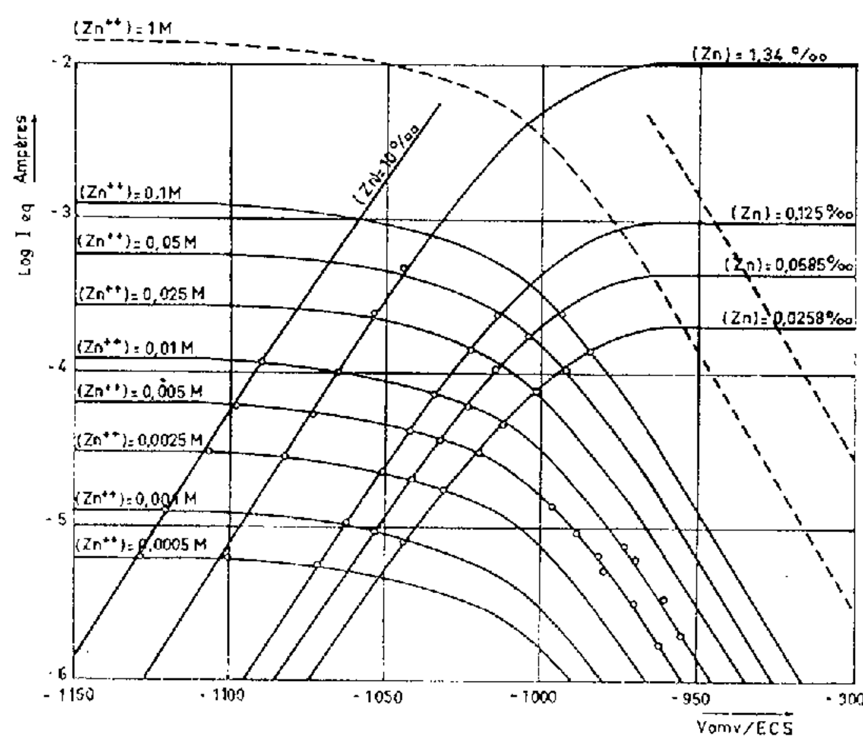



Fig. 1.

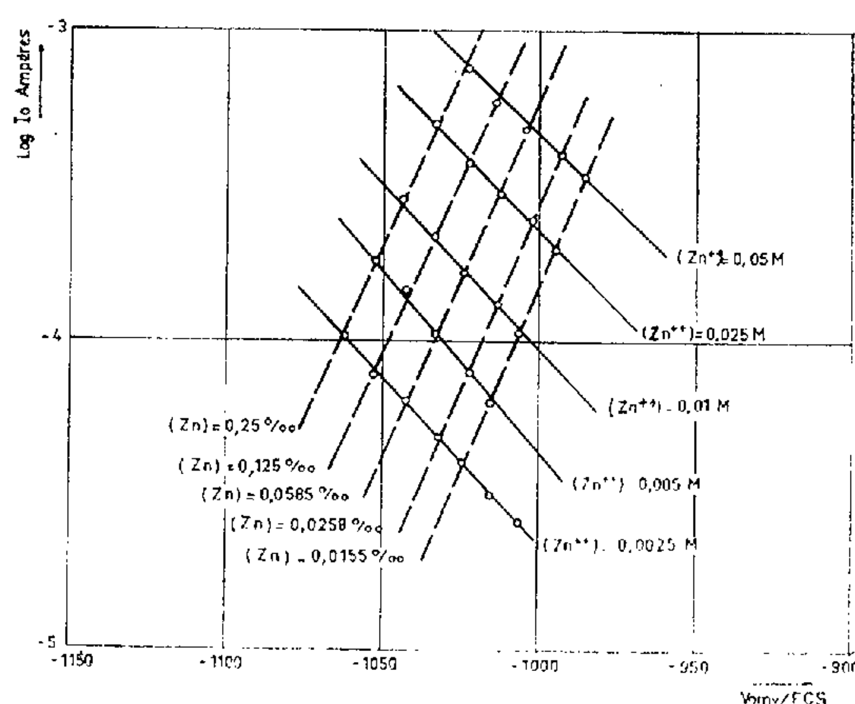



Fig. 2.

La figure 1 donne l'ensemble des points expérimentaux. Pour les amalgames très dilués, leur concentration n'est pas homogène et les points obtenus sont repérés par la concentration $\mathrm{Zn}^{++}$ et le potentiel $V_0$. Il a été montré ([1]) que toutes les courbes $\log I_{\acute{e}q}/V_0$ se déduisent les unes des autres par simple translation le long de l'axe des ordonnées. La construction graphique a déjà été utilisée ([2]), ([3]) pour le cadmium. L'analyse de ces courbes met en évidence les facteurs contrôlant la vitesse de la réaction électrochimique.

1° Pour des potentiels d'équilibre plus négatifs que — 1090 mV/E. C. S., les courbes ont des portions rectilignes indiquant que la vitesse de la réaction est contrôlée par la diffusion des ions $Zn^{++}$.

2° Pour des potentiels d'équilibre plus positifs que — 970 mV/E. C. S., c'est la diffusion des atomes de zinc dans l'amalgame qui contrôle la vitesse de la réaction.

Entre — 1050 et — 1000 mV les potentiels d'équilibre sont proches du potentiel normal, le transfert des charges à l'interface amalgame-solution devient prépondérant. C'est donc dans ce domaine que se fait le calcul des courants $I_0$. On a calculé les valeurs de $I_0$ et établi les courbes log $I_0/V_0$ (*fig.* 2).

On a ainsi obtenu les valeurs : $\alpha = 0{,}69$; $(1 - \alpha) = 0{,}30$; $k_s = 0{,}208 . 10^{-2}$ cm.s$^{-1}$.

Les valeurs des coefficients de transfert sont en bon accord avec les valeurs mesurées par Gerischer [9] : $\alpha = 0{,}72$ et Bodov et Lossev [10] : $\alpha = 0{,}70$.

On voit qu'on a pu déterminer les paramètres d'une réaction électrochimique en limitant les mesures à de faibles courants et de très petites surtensions, ce qui est l'avantage de la méthode proposée. Par contre, on est amené à faire varier les concentrations en ions et en atomes dans de grandes proportions. Plus la constante de vitesse $k_s$, équations (4) et (2), sera petite, plus précis sera le calcul des valeurs des courants de transfert, mais par là même, les portions rectilignes des courbes se trouvent rejetées dans des domaines de potentiels plus éloignés. Ceci limite l'emploi de la méthode proposée.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) A.-M. BATICLE et Y. THOUVENIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 794.
(2) A.-M. BATICLE et Y. THOUVENIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1330.
(3) A.-M. BATICLE, *Thèse*, Paris, 1959.
(4) H. GERISCHER, *Z. Electrochem.*, 54, n° 5, 1950, p. 362.
(5) K. J. VETTER, *Z. Phys. Chem.*, 194, 1950, p. 284.
(6) E. LEWARTOWICZ, *Electrochemica Acta*, 3, 1960, p. 217.
(7) T. BERZINS et P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6448.
(8) H. GERISCHER, *Z. Electrochem.*, 57, 1953, p. 604.
(9) H. GERISCHER, *Z. Phys. Chem.*, 202, 1953, p. 302.
(10) G. M. BUDOV et V. V. LOSSEV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 122, 1958, p. 90.

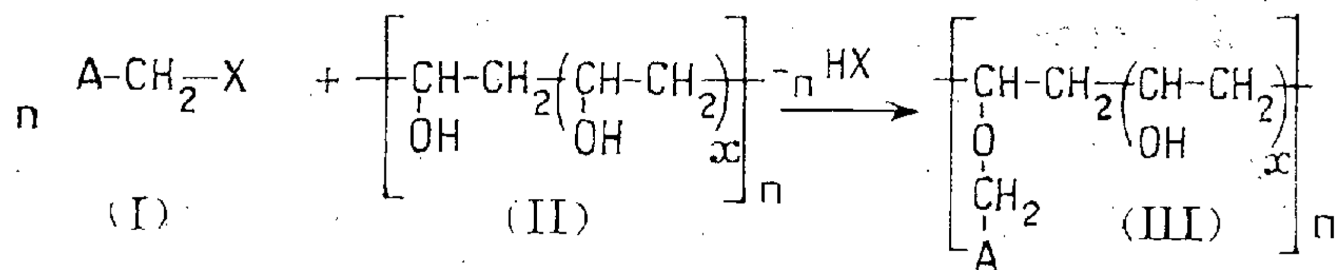
(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymères anthraquinoniques, générateurs d'eau oxygénée.* Note (*) de M. **Georges Izoret**, présentée par M. Georges Champetier.

Réaction du tosylate de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone avec l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone avec l'acide polyacrylique pour donner des polymères réducto-oxydables, du type éther-oxyde et polyester. Ces polymères sont capables, à l'état solide, de fournir de l'eau oxygénée.

Comme suite aux travaux relatifs à la préparation de l'eau oxygénée à l'aide de polymères anthraquinoniques réducto-oxydables [1], [2], nous avons préparé deux types nouveaux de ces résines, décrites ci-dessous.

A. *Éther-oxydes de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone et de l'alcool polyvinylique.* — Le tosylate de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone (I *a*) est capable de réagir, ainsi qu'il l'a été montré [3], avec des alcools simples pour donner les éther-oxydes correspondants, avec de bons rendements. Nous avons appliqué cette méthode à l'alcool polyvinylique (II) afin de préparer des polymères (III), selon l'équation :




a; $X = -O_3S-C_6H_4-CH_3$

b; $X = -Cl$

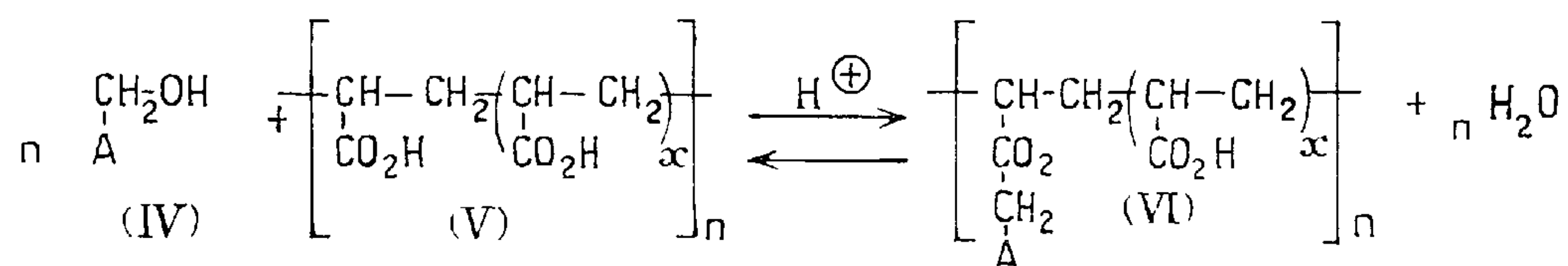
A = reste β-anthraquinonyle.

La réaction est très facile, et en opérant à 100° en milieu homogène (diméthylsulfoxyde anhydre), on obtient des polymères (III) de composition variable avec les quantités de réactifs mis en œuvre. A noter cependant que le diméthylsulfoxyde, solvant très hygroscopique, est responsable malgré les précautions prises, d'une hydrolyse partielle du tosylate (I *a*) en hydroxyméthyl-2 anthraquinone (IV).

Les polymères que nous avons ainsi préparés se caractérisent par des rapports hydroxyméthyl-2 anthraquinone/motif alcool vinylique respectifs de : 1/10 (III, $x = 9$), 1/5 (III, $x = 4$), 1/4 (III, $x = 3$) et 1/3 (III, $x = 2$). Ils se présentent sous forme de poudres beige clair qui se décomposent, sans fondre, entre 210 et 270° selon leur composition. Ils sont insolubles dans les solvants organiques, sauf le diméthylsulfoxyde qui les dissout, à l'exception du produit de rapport 1/3.

Il est à remarquer que la même transformation n'a pas lieu avec la chlorométhyl-2 anthraquinone (I *b*), trop peu réactive.

B. *Polyacrylates d'anthraquinonyl-2 méthyle.* — Ces polymères ont été obtenus facilement par estérification directe de l'acide polyacrylique (V) au moyen de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone (IV), d'après la réaction d'équilibre :




A = reste β-anthraquinonyle.

Le procédé consiste à chauffer à sec jusqu'à 250° environ, un mélange d'hydroxyméthyl-2 anthraquinone (IV) et d'acide polyacrylique (V), jusqu'à ce que l'eau provenant de la réaction ne se dégage plus. Suivant les proportions de réactifs, on peut préparer des polymères de rapport hydroxyméthyl-2 anthraquinone/motif acide acrylique suivants : 1/5 (VI, $x = 4$), 1/3 (VI, $x = 2$), 1/2 (VI, $x = 1$) et voisin de 1/1,5 (VI, $x = 0,5$).

Ces polymères sont des poudres jaune clair, thermoplastiques, fondant entre 185 et 220° et pratiquement insolubles dans les solvants organiques, sauf le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde.

En vue d'obtenir des polymères du même type, nous avons préparé l'acrylate d'anthraquinonyl-2 méthyle, $CH_2{=}CH{-}CO_2{-}CH_2{-}A$, ($C_{17}H_{12}O_4$.), par réaction de la chlorométhyl-2 anthraquinone (I *b*) sur le sel de sodium de l'acide polyacrylique. Toutefois ce composé ($F_{inst}$ 142-144°) est très stable et n'a pu être polymérisé même par chauffage en présence d'un initiateur très actif, tel que l'azoisobutyronitrile.

Tous les polymères préparés dans les séries précédentes, ont été soumis à l'hydrogénation catalytique en solution dans le diméthylformamide, en présence de palladium à 0,6 % sur alumine. Ils fixent les quantités prévues d'hydrogène pour la formation de l'anthrahydroquinone et fournissent, par réoxydation, de l'eau oxygénée avec des rendements pouvant atteindre 80 %.

Sous leur forme solide, ils peuvent être réduits par percolation d'une solution chlorhydrique de $TiCl_3$ à 15 %. Après lavage à l'eau pour éliminer le réducteur, on effectue la réoxydation par un courant d'air ou d'oxygène. On extrait l'eau oxygénée formée, par lavages à l'eau, et les polymères sont prêts pour un nouveau cycle rédox.

Les rendements les meilleurs en eau oxygénée sont obtenus avec les produits du type éther-oxyde de l'alcool polyvinylique (III). Ils sont

de l'ordre de 40 %, c'est-à-dire comparables à ceux observés avec les polymères du type acétal de l'alcool polyvinylique, décrits dans une Note antérieure ([1]).

(*) Séance du 15 janvier 1962.

([1]) A. Étienne et G. Izoret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2111.

([2]) G. Izoret, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 274.

([3]) A. Étienne et J. Camier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 100.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle*, 292, *rue Saint-Martin*, *Paris*, 3e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation par voie anionique de copolymères séquencés.* Note (*) de MM. **Emile Franta** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

On a établi une liste de monomères susceptibles de donner des copolymères séquencés par polymérisation anionique en phase homogène.

La préparation de copolymères séquencés a été entreprise en vue de l'étude des gels mésomorphes que peuvent donner de tels copolymères en solution concentrée dans des solvants préférentiels de l'une ou l'autre des séquences, ainsi que cela a déjà été montré dans le cas particulier des copolymères séquencés styrène-oxyde d'éthylène ([1]), ([2]).

Il est malaisé de préparer de tels copolymères par voie radicalaire. Nous citerons cependant les travaux de Banderet ([3]) et ceux de Smets ([4]) dans lesquels on procède à la peroxydation des extrémités de chaînes macromoléculaires et à l'initiation par les fonctions peroxydes ainsi créées, de la polymérisation d'un deuxième monomère.

Des possibilités prometteuses ont été ouvertes par la méthode anionique en phase homogène décrite par M. Szwarc ([5]) dont la caractéristique fondamentale est l'absence de réaction de terminaison spontanée. On arrive ainsi à préparer des polymères ω carbanioniques qui sont susceptibles d'initier, sous certaines conditions, la polymérisation d'un deuxième monomère, ce qui conduit à la formation de copolymères séquencés. Des essais en ce sens ont déjà été effectués dans divers laboratoires notamment par Levy et Szwarc ([6]) par Graham et Dunkelberger ([7]) et par Champetier et Fontanille et Sigwalt ([8]), ([9]).

Pour qu'un monomère vinylique ($CH_2 = CHR$) soit sensible à l'action de catalyseurs de type anionique, il faut que le carbanion puisse être stabilisé par résonance avec le substituant R. L'importance de l'effet inducteur négatif du substituant R est déterminante pour l'électroaffinité du monomère. Il a déjà été montré que quand deux monomères présentent des électroaffinités très différentes, l'initiation simultanée de la polymérisation de ces deux monomères est impossible. Seul se polymérise celui qui présente la plus forte électroaffinité. Tel est par exemple le cas des mélanges de styrène et de méthacrylate de méthyle ([10]), où seul ce dernier se polymérise. Dans d'autres cas au contraire, la polymérisation simultanée par voie anionique des deux monomères est possible, et l'on admet généralement que cela implique une stabilité comparable de leurs carbanions respectifs. Tels sont, par exemple, les cas des systèmes styrène-isoprène ([6]) et styrène-2 vinyl pyridine ([9]).

Nous avons utilisé les monomères suivants : α-méthylstyrène, styrène, isoprène, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, α-vinylnaphtalène, *p*-bromo-

styrène, méthacrylate de méthyle, méthacrylonitrile, acrylate de méthyle, acrylonitrile, oxyde d'éthylène. Tous ces monomères se polymérisent sous l'action d'initiateurs tels que le phénylisopropylpotassium ou le tétramère disodique de l'α-méthylstyrène, le solvant utilisé étant le tétrahydrofuranne. Nous avons opéré en atmosphère d'argon sec, à basse température (— 80°C) dans un appareillage déjà décrit [11].

Pour les essais de copolymérisation, nous avons effectué en général trois expériences pour un couple de monomères A et B : initiation simultanée de la polymérisation de A et de B, initiation de la polymérisation de B par les extrémités carbanioniques du polymère « vivant » de A, et *vice versa*. Le rendement massique de ces expériences permet de se rendre compte des possibilités de copolymérisation du couple de monomères choisi. Les produits obtenus ont été également étudiés par spectrographie infrarouge et leur analyse élémentaire a été effectuée.

Nous avons pu obtenir, avec des bons rendements, des copolymères séquencés styrène-isoprène, styrène 2-vinylpyridine, styrène 4-vinylpyridine, styrène-α vinylnaphtalène, styrène-*p*-bromostyrène, styrène-méthacrylate de méthyle, styrène-méthacrylonitrile, styrène-oxyde d'éthylène, isoprène-oxyde d'éthylène, *p*-bromostyrène méthacrylate de méthyle, 4-vinylpyridine-méthacrylate de méthyle : le monomère premier nommé étant celui qui, sous forme carbanionique, initie la polymérisation du second. Nous n'avons pas pu initier la polymérisation du styrène par l'ion parabromostyrène, ni par l'ion méthacrylate de méthyle ni par l'ion méthacrylonitrile, ni celle de la 4-vinylpyridine par l'ion méthacrylate de méthyle.

La copolymérisation anionique de mélanges de deux monomères a pu être observée dans les cas suivants : α-méthylstyrène-styrène, styrène-isoprène, styrène-2-vinylpyridine, styrène-4-vinylpyridine, styrène-α vinylnaphtalène 2-vinylpyridine-vinylnaphtalène, 2-vinylpyridine-4-vinylpyridine, 2-vinylpyridine-*p*-bromostyrène.

L'ensemble de ces résultats nous conduit aux conclusions suivantes :

1° Quand la différence de stabilité des carbanions $A^-$ et $B^-$ est importante, l'initiation réciproque des deux monomères n'est pas possible; elle ne peut se faire que dans le sens de l'électroaffinité croissante. Exemples : styrène *p*-bromostyrène ou styrène-méthacrylonitrile.

2° Quand la différence entre les électroaffinités des monomères A et B est très faible ou nulle, la copolymérisation du mélange de monomères est possible et l'intiation de la polymérisation de A par $B^-$, comme celle de B par $A^-$, est possible. En partant d'un initiateur bifonctionnel, on pourra donc préparer aussi bien des copolymères séquencés du type B...BA...AB...B que des copolymères de type A...AB...BA...A.

3° Dans tous les cas intermédiaires, les expériences effectuées jusqu'ici ne permettent pas de tirer des conclusions définitives. Seule une étude cinétique permettra de déterminer les conditions d'obtention de copolymères séquencés de chacun des deux types envisagés. En effet, si le rapport

des constantes de transfert d'activité $k_{AB}/k_{BA}$ n'est ni infini, ni voisin de l'unité, l'initiation de la polymérisation d'un monomère par le carbanion de l'autre se fera avec un bon rendement dans un sens seulement (celui pour lequel le rapport $k_{AB}/k_{BA}$ est $> 1$) et conduira dans l'autre sens à un produit de grande polydispersité en composition et contenant en général une forte proportion de l'homopolymère initial).

4° Nos essais, en accord avec des considérations sur l'effet inducteur négatif des différents groupes R, nous ont cependant permis d'établir une liste des monomères utilisés dans l'ordre de la stabilité croissante de leurs carbanions. C'est l'ordre dans lequel ont été cités plus haut les monomères que nous avons utilisés.

Chaque monomère (sous forme de carbanion) pris dans cette liste est susceptible d'initier la polymérisation de tous ceux qui le suivent, en donnant naissance à des copolymères séquencés.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) G. FINAZ, *Thèse*, Strasbourg, 1961.

(2) CH. SADRON, Conférence donnée au Congrès de l'I. U. P. A. C., Montréal, 1961, à paraître dans *J. Pol. Sc.*

(3) G. RIESS et A. BANDERET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 733.

(4) G. SMETS, *Chem. Weekblad*, 56, n° 12, 1960, p. 177.

(5) M. SZWARC, *Makromolekulare Chemie*, 35, 1960, p. 132.

(6) M. LÉVY, M. SZWARC et R. MILKOVICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2656.

(7) R. K. GRAHAM, D. L. DUNKELBERGER et E. S. COHN, *J. Pol. Sc.*, 42, 1960, p. 501.

(8) G. CHAMPETIER, P. SIGWALT et M. FONTANILLE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3653.

(9) P. SIGWALT et M. FONTANILLE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2947.

(10) P. REMPP, V. I. VOLKOV, J. PARROD et CH. SADRON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 919.

(11) P. REMPP et M. H. LOUCHEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1497.

(*Centres de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique du pyrrole, étude par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques améliorée.* Note (*) de M. **Pierre Carles**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre de l'étude des composés conjugués par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques améliorée [1], nous avons étudié le pyrrole, molécule possédant un doublet électronique sur l'atome d'azote en $\alpha$ d'un système insaturé. Le problème a été réduit à celui des seuls électrons $\pi$ dans le champ créé par les noyaux et les électrons $\sigma$. Nous avons, selon le procédé usuel, confondu le champ créé par le squelette $\sigma$ avec celui des atomes isolés privés de leurs électrons $\pi$. Aucun déplacement des électrons le long des liaisons $\sigma$, ni aucune déformation des orbitales n'ont été introduits. La géométrie utilisée est celle déterminée par Bak et coll. [2] :

$$d_{NC_2} = 1,383\ \text{Å}, \qquad d_{C_2C_4} = 2,258\ \text{Å},$$
$$d_{NC_3} = 2,229\ \text{Å}, \qquad d_{C_2C_5} = 2,251\ \text{Å},$$
$$d_{C_2C_3} = 1,371\ \text{Å}, \qquad d_{C_3C_4} = 1,429\ \text{Å}.$$

La molécule est plane.

Nous avons par essais successifs déterminé les charges effectives des orbitales atomiques des divers atomes de façon à ce qu'elles correspondent aux charges électroniques obtenues en fin de calcul.

Les charges électroniques $q$ obtenues sont les suivantes :

$$q_N = 1,83, \qquad q_{C_2} = q_{C_5} = 1,00, \qquad q_{C_3} = q_{C_4} = 1,085.$$

Elles fournissent un moment dipolaire $\pi$ de 1,7 debye.

Les longueurs des liaisons déduites de la relation proposée par Julg [3] : $d = \sqrt{3,25/Z}\,(1,52 - 0,19\,l)$ entre la longueur $d$ (en angströms) et l'indice de liaison $l$ (Z étant la moyenne des charges effectives des orbitales portées par les atomes entre lesquels s'établit la liaison) sont en excellent accord avec la géométrie adoptée :

$$d_{CN} = 1,38\ \text{Å}, \qquad d_{C_2C_3} = 1,37\ \text{Å}, \qquad d_{C_3C_4} = 1,43\ \text{Å}.$$

L'énergie de la première transition électronique $N \rightarrow V$, qui est de symétrie $B_1$, est 6,3 eV. La seconde transition de type $A_1$ se situe à 7,5 eV.

Enfin l'énergie d'ionisation calculée, compte tenu de la variation d'ionicité des atomes, est 8,7 eV.

Expérimentalement nous ne connaissons pas la valeur des charges électroniques. Nous noterons cependant que notre calcul fournit qualitativement une répartition analogue à celle obtenue par Carrà et Polezzo [4], mais différente de celle indiquée par Brown et Hefferman [5]. La valeur

expérimentale du moment dipolaire 1,8 debye (6), est en parfait accord avec notre précision puisque les électrons $\sigma$ dans notre hypothèse n'apportent aucune contribution au moment. Carrà et Polezzo prévoyaient un moment beaucoup plus grand de 2,35 debye. Brown et Hefferman obtenaient, selon les paramètres adoptés, des nombres compris entre 1,77 et 2,12 debye.

Quant aux énergies de transitions spectrales, elles sont légèrement surestimées. En effet, les énergies mises en jeu dans les deux transitions $A_1$ et $B_1$, sont respectivement : 5,9 et 6,7 eV (7). Probablement la cause de la surestimation de ces énergies se trouve dans la simplification un peu trop grossière introduite pour l'évaluation du potentiel créé par le squelette $\sigma$. Notons cependant que notre résultat est meilleur que celui obtenu par Carrà et Polezzo : 6,5 eV pour la première transition. Rappelons pour mémoire que Brown et Hefferman obtiennent des valeurs meilleures en ajustant leurs paramètres.

Enfin, l'énergie d'ionisation prévue est en bon accord avec l'expérience qui indique 8,9 eV (7).

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) A. JULG et coll., *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19, 63, 434 et 490; *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1782 et 252, 1961, p. 1798.

(2) B. BAK, D. CHRISTIANSEN, L. HANSEN et J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 720.

(3) A. JULG, *Symposium Tetrahedron : Status of Quantum Chemistry*, 1962 (sous presse).

(4) S. CARRÀ et S. POLEZZO, *Gazz. Chim. Ital.*, 88, 1958, p. 1103.

(5) R. D. BROWN et M. L. HEFFERMAN, *Austr. J. Chem.*, 12, 1959, p. 319.

(6) L. G. WESSON, *Tables of electric dipoles moments*, Technology Press M. I. T., 1948.

(7) J. R. PLATT et H. B. KLEVENS, *Rev. Mod. Phys.*, 16, 1944, p. 182.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences de Marseille.*)

ANALYSE CHIMIQUE. — *Sur l'application de la chromatographie en phase gazeuse à l'analyse des gaz d'électrolyse.* Note (*) de M. **Guy Genin**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'oxydation anodique de l'acide formique par voie électrochimique entreprise en nos laboratoires a rendu indispensable la mise au point d'une méthode rapide d'analyse qualitative et quantitative des gaz anodiques sur des quantités ne dépassant pas 2 ml.

En principe, on recueille les gaz anodiques sous la pression atmosphérique, puis on les détend dans une cellule — préalablement vide d'air — permettant de les analyser par chromatographie en phase gazeuse.

L'électrolyseur (*fig.* 1) se compose d'un tube en U dont les deux branches sont séparées par un disque en verre fritté destiné à ralentir la diffusion des gaz d'un compartiment vers l'autre. Le volume V compris entre les robinets $R_1$ et $R_2$ est calibré. Le compartiment anodique est relié à un tube de niveau permettant la récolte des gaz sous pression atmosphérique dans le volume V. En A s'adapte la cellule dans laquelle on recueille l'échantillon à analyser.

Cette cellule se compose d'un robinet à quatre voies dont deux d'entre elles sont court-circuitées, constituant ainsi un petit volume $v$ dans lequel se trouve l'échantillon à analyser (communication des voies 1-2 d'une part et 3-4 d'autre part) (*fig.* 2).

Avant toute mesure, on doit procéder à l'étalonnage de la cellule. A cet effet, on la remplit, après y avoir fait le vide, avec le même gaz que celui soumis à l'analyse, sous une pression déterminée. Par chromatographie, on détermine la hauteur du pic correspondant à la pression de l'échantillon contenu dans le volume $v$.

Opérant de cette façon pour différentes pressions, il est possible de tracer le diagramme donnant la hauteur des pics en fonction de la pression pour le gaz utilisé.

Si les pressions ne dépassent pas 500 mm Hg, on obtient une droite (*fig.* 3). On utilise un chromatographe Beckman, type G. C 1 et l'hydrogène comme gaz transporteur, avec colonne en silicagel.

Pour effectuer une analyse, on procède comme suit : la cellule d'analyse étant adaptée en A à l'électrolyseur par la branche B on amène la solution préalablement dégazée jusqu'en $R_1$ que l'on ferme. $R_2$ étant ouvert, les gaz anodiques remplissent le volume V à la pression atmosphérique en agissant sur le tube d'équilibre. Lorsque le volume V est complètement rempli de gaz, on ferme $R_2$. On fait ensuite le vide dans la cellule d'analyse (communication des voies 1-3 et 2-4). Puis ayant fermé $R_3$, on ouvre $R_1$ de façon à détendre le mélange gazeux, provenant de l'électrolyse. Il ne reste plus qu'à emprisonner l'échantillon dans le volume $v$ de la cellule

(communication des voies 1-2 et 3-4) et à le soumettre à l'analyse chromatographique.

Supposons que $h_{CO_2}$ et $h_{O_2}$ soient les hauteurs respectives des pics obtenus pour l'anhydride carbonique et l'oxygène pour un échantillon

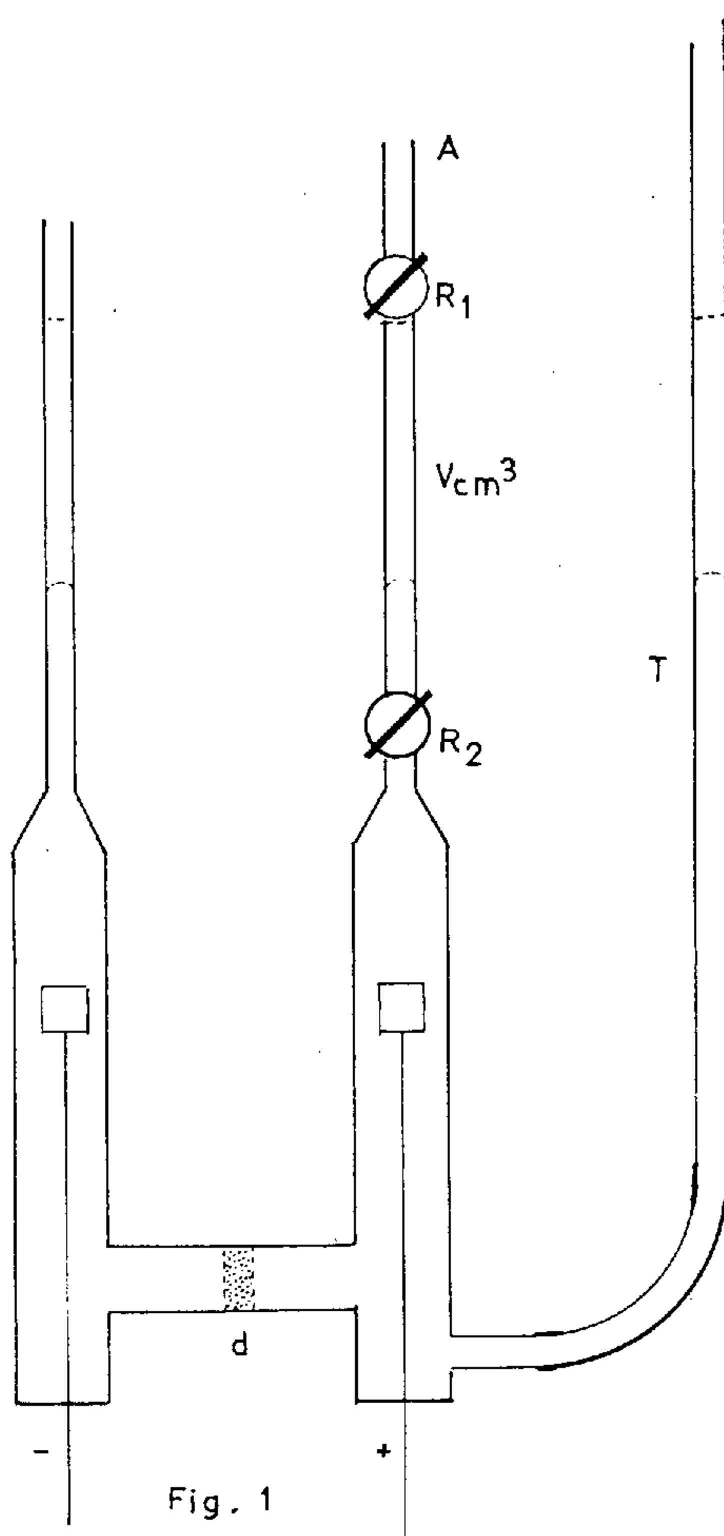



Fig. 1. — Schéma de l'appareil d'électrolyse.
A, tube à raccorder à l'appareil de prise d'échantillon;
$R_1$, $R_2$, robinets limitant le volume V;
*d*, diaphragme en verre fritté; T, tube d'équilibre.

donné. A l'aide des diagrammes d'étalonnage établis pour les deux gaz on en déduit $P_{CO_2}$ et $P_{O_2}$ (l'oxygène et l'anhydride carbonique sont les seuls constituants présents).

Graphiquement encore on détermine $H_{CO_2}$ et $H_{O_2}$, les hauteurs respectives des pics, si chacun de ces gaz avait occupé à lui seul le volume $v$ de la cellule sous la pression $P_{CO_2} + P_{O_2}$.

Les rapports $h_{CO_2}/H_{CO_2}$ et $h_{O_2}/H_{O_2}$ fournissent la concentration de chacun des gaz.

Cette méthode très rapide et dont la précision atteint le pour-cent, pour autant que les étalonnages aient été effectués avec beaucoup de soin, permet également d'aborder l'aspect cinétique de la réaction anodique.

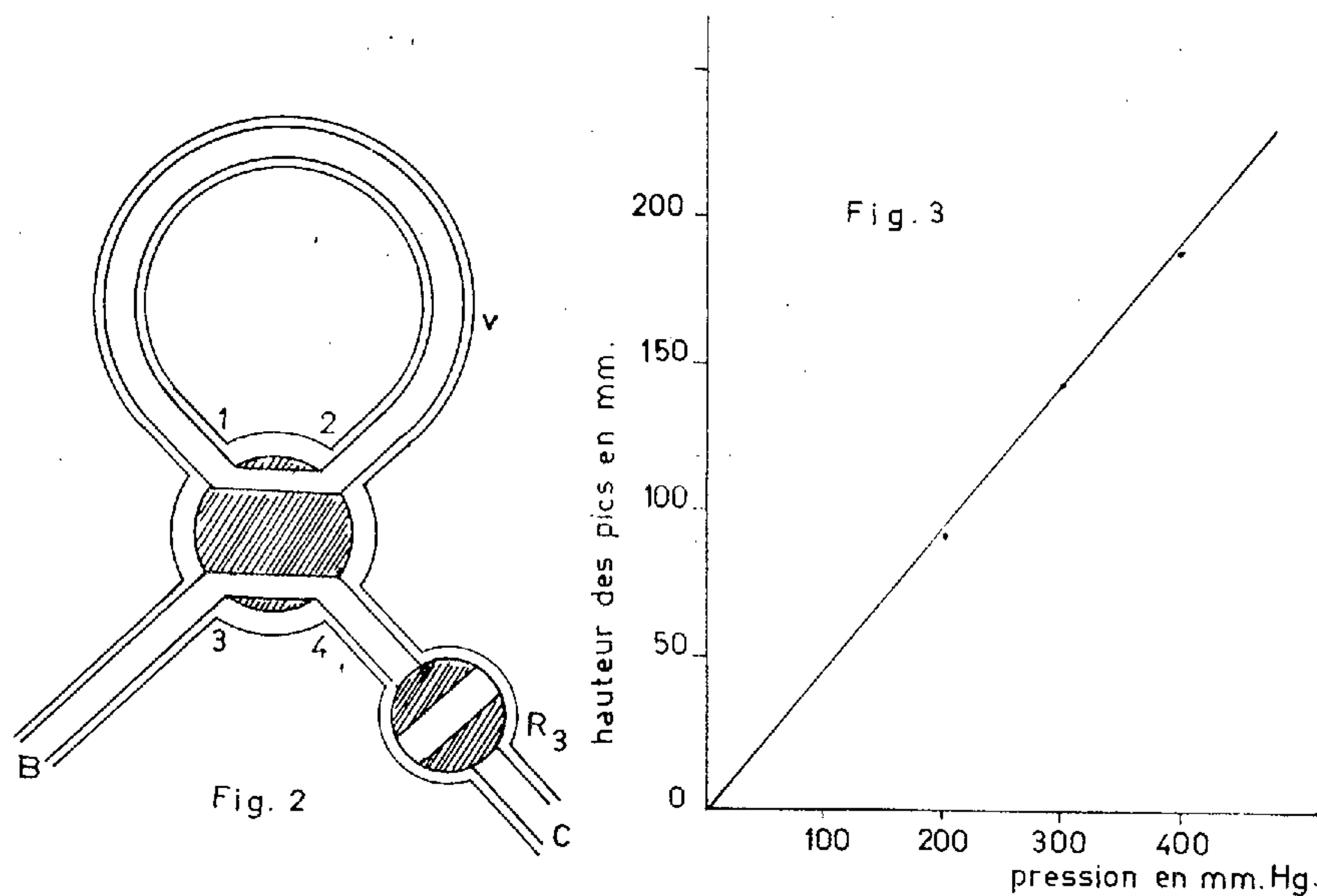



Fig. 2. — Cellule de prise d'échantillon.
B, tube pour raccord à la cellule d'électrolyse (en A);
C, tube pour raccord à une pompe à vide; $R_3$, robinet d'isolement;
v, volume de la prise d'échantillon.
Fig. 3. — Diagramme d'étalonnage pour $CO_2$.

En procédant à des prises d'échantillons à intervalles réguliers on peut déterminer la variation de la composition du mélange gazeux en fonction du temps, car elle permet d'analyser avec une bonne précision des volumes de gaz compris entre 1 et 2 ml.

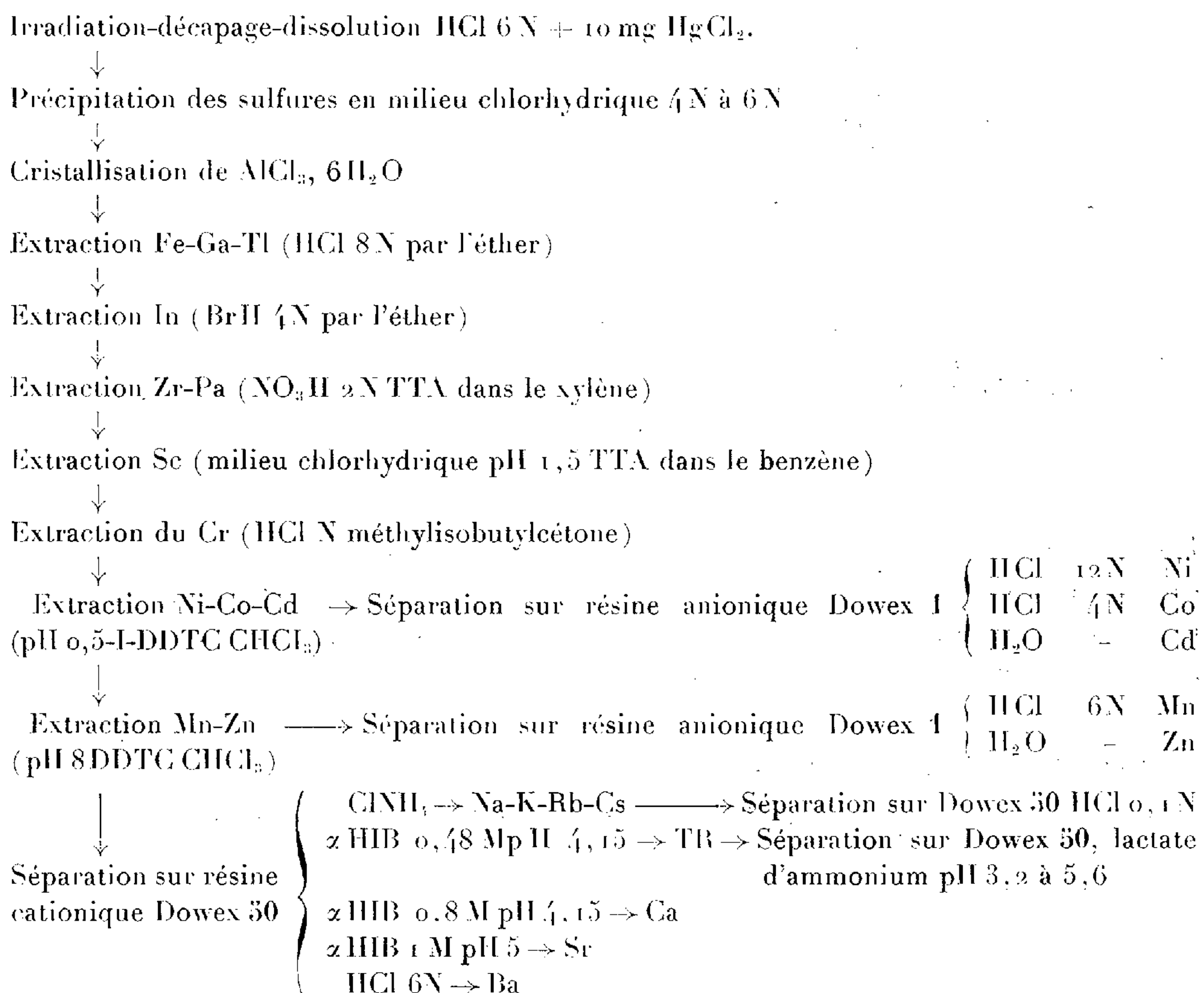
(*) Séance du 15 janvier 1962.

(*Université libre de Bruxelles, Laboratoire d'Électrochimie.*)

ANALYSE CHIMIQUE. — *Sur l'analyse systématique de l'aluminium après irradiation dans les neutrons.* Note de (*) M. **Norbert Deschamps**, Mlle **Annick Loeillot** et M. **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Depuis 1950 nous étudions au Laboratoire de Vitry (1), l'analyse systématique de l'aluminium après irradiation dans les neutrons. Cette Note présente les modifications apportées depuis deux ans au schéma d'analyse systématique après irradiation dans les neutrons, qui est décrite complètement par J. Gaittet dans sa thèse (2).

*Le tableau résume les différentes étapes du nouveau schéma d'analyse.*




Aucune modification *au schéma proposé par Gaittet dans sa thèse* (2). n'a été apportée dans le traitement des sulfures précipités en milieu HCl et pour la cristallisation de $AlCl_3$, 6 $H_2O$.

Toutes les autres séparations sont effectuées par extraction par les solvants organiques et par chromatographie sur résines. On sépare le *fer*, le *gallium* et le *thallium* par extraction de leurs chlorures par l'éther en milieu chlorhydrique 8 N en présence de 10 mg de fer « entraîneur » (3).

On ajoute 25 μg d'indium « entraîneur » dans la phase aqueuse et l'on extrait le bromure d'*indium* par l'éther en milieu bromhydrique 3 à 5 M. Nous n'avons constaté aucun entraînement notable des autres cations dosés ensuite.

La phase aqueuse est amenée 2 N en $NO_3H$ et l'on extrait le *zirconium* et le *protoactinium* 233 qui résulte de l'irradiation du *thorium*, par la 4.4.4-trifluoro-1.2 thiényl-1.3 butanedione (TTA) dans le xylène. Ils sont ainsi séparés des éléments alcalins, alcalino-terreux, lanthanides, Sc, Ni, Cr, Nb, Co, Cd, Mn ([4]), ([5]); nous n'avons jamais constaté d'entraînements notables de ces éléments.

Le pH de la phase aqueuse est ajusté à 1,5 en acide chlorhydrique et l'on extrait le *scandium* par le TTA dans le benzène; on le sépare ainsi des alcalins, alcalino-terreux, lanthanides, Cr, Mn, Ni, Co, Cd, Zn ([4]), ([6]), ([7]). Seuls le Sr (8 %), le La (4 %) et le Cr (3 %) sont partiellement entraînés.

On ajoute 50 μg de chrome « entraîneur » à la phase aqueuse et l'on extrait le *chrome* (VI) de sa solution chlorhydrique par la méthylisobutylcétone; nous n'avons observé aucun entraînement notable des autres cations dosés ensuite ([8]).

On ajuste le pH de la phase aqueuse entre 0,5 et 1 et l'on effectue l'extraction des diéthyldithiocarbamates de cobalt, nickel, cadmium par le chloroforme en présence de 25 μg d' « entraîneur » de ces éléments ([9]), ([10]), ([11]); on ne constate aucun entraînement notable des alcalins, alcalino-terreux, lanthanides, Mn et Zn. La solution des trois éléments à séparer, en milieu chlorhydrique 12 N, est versée sur résine anionique Dowex 1-X8, 200-400 mesh et s'écoule au débit de 10 gouttes/mn; le *nickel* ne se fixe pas et le *cobalt* est élué en milieu chlorhydrique 4 N, le *cadmium* est ensuite extrait par lavage à l'eau de la résine. La séparation de ces trois éléments est complète ([12]).

Le pH de la phase aqueuse provenant de l'extraction du nickel, du cobalt et du cadmium, est ajusté à 8,5, après addition de 25 μg de manganèse « entraîneur ». On extrait alors les diéthyldithiocarbamates de manganèse et de zinc par le chloroforme ([9]), ([10]), ([11]). On ne constate aucun entraînement des alcalins, des alcalino-terreux et des lanthanides. Ces deux éléments sont alors séparés par chromatographie sur résine anionique Dowex 1-X8, 200-400 mesh : le *manganèse* s'élue en milieu chlorhydrique 6 N et le *zinc* par lavage à l'eau de la résine; la séparation de ces deux éléments est complète ([12]).

La phase aqueuse provenant de l'extraction du manganèse et du zinc est concentrée et reprise en milieu chlorhydrique 0,1 N, puis fixée sur résine cationique Dowex 50-X 8, 200-400 mesh.

Le chlorure d'ammonium 0,5 M élue les alcalins qui sont ensuite séparés par chromatographie sur une autre colonne de résine cationique Dowex 50, l'éluant utilisé étant l'acide chlorhydrique 0,1 N ([13]); dans cette dernière élution nous avons constaté un chevauchement du *rubidium* sur le *potas-*

*sium* et du *césium* sur le *rubidium*. Mais le dosage de ces éléments peut s'effectuer d'une façon précise par la mesure des rayonnements $\gamma$ d'énergies différentes (EK = 1,52 MeV, ERb = 1,08 MeV, ECs = 0,60 et 0,80 MeV).

Après décroissance du *potassium*, 70 % du *rubidium* est exempt de *césium* et 80 % du *césium* est exempt de *rubidium*.

Le $\alpha$-hydroxyisobutyrate ($\alpha$-HIB) d'ammonium 0,48 M à pH 4,15 élue l'ensemble des *terres rares*; celles-ci sont séparées entre elles par chromatographie sur une autre colonne de Dowex 50, l'éluant utilisé étant le lactate d'ammonium dont le pH varie de 3,2 à 5,6 [2].

— Le $\alpha$-HIB 0,8 M à pH 4,15 élue ensuite le *calcium*.

— Le *strontium* s'élue par passage sur la résine de $\alpha$-HIB IM à pH 5.

— Enfin il ne reste sur la résine que le *baryum* qui est extrait par lavage de cette dernière à l'acide chlorhydrique 6 N.

L'analyse par cette nouvelle méthode, d'un échantillon d'aluminium de « zone fondue », qui ne contient plus d'éléments des terres rares en quantité mesurable, demande environ 14 h. La séparation des radioisotopes des terres rares, quand elle est nécessaire, se poursuit pendant la nuit grâce à l'emploi d'un collecteur de fractions automatique.

Nous avons, dans de nouvelles analyses, confirmé nos résultats antérieurs et décelé dans certains échantillons d'aluminium de nouvelles impuretés.

C'est ainsi que nous avons dosé : de 0,002 à 0,15. $10^{-6}$ de Ag, de 0,08 à 0,2.$10^{-6}$ de Mo, 0,0015.$10^{-6}$ de W, de 0,01 à 0,02.$10^{-6}$ de Hg, de 0,007 à 0,01.$10^{-6}$ de Hf, de 0,04 à 62.$10^{-6}$ de Zr, de 0,01 à 0,3.$10^{-6}$ de Cr, de 0,01 à 0,67.$10^{-6}$ de Ba et 0,0002.$10^{-6}$ de Co.

(*) Séance du 15 janvier 1962.


(1) PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1108; 236, 1953, p. 1030.

(2) J. GAITTET, *Thèse*, Paris, 1959; *Ann. Chim.*, 1960, p. 1219; PH. ALBERT et J. GAITTET, *Radioisotopes in the physical Sciences and Industry, I. A. E. A.*, Vienna, II, 1961, p. 243.

(3) G. CHARLOT, *Méthodes de Chimie analytique*, Masson, Paris, 1961.

(4) G. H. MORRISON et H. FREISER, *Solvant extraction in analytical chemistry*, J. Wiley and Sons, New-York, 1957.

(5) F. L. MOORE, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 997.

(6) A. BROIDO, U. S. Atomic Energy Commission, Report A. E. C. D. 2616.

(7) R. A. BOLOMEY et L. WISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4483.

(8) SHURO TAKEYAMA, EMIKO SUDO et HIDERO GOTO, *Scien. Rep. of the Res. Instit. Tohoku University*, A, 12, n° 5, 1960, p. 407.

(9) H. BODE, *Z. Anal. Chem.*, 142, 1954, p. 414; 143, 1954, p. 182; 144, 1955, p. 95-160.

(10) R. J. LACOSTE, M. H. EARING et S. E. WIBERLEY, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 871.

(11) M. L. CLUETT et J. H. YOE, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1265.

(12) K. A. KRAUSS et G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1460.

(13) W. E. COHN et H. W. KOHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1986.


(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés des ferrites cuivreux.* Note (*) de Mlle **Jeanine Théry** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il existe deux ferrites de cuivre monovalent. L'un a pour formule $CuFeO_2$ (ou $Fe_2O_3$, $Cu_2O$). Sa structure est analogue à celle du ferrite de sodium $NaFeO_2\alpha$ (1). L'autre a pour formule $CuFe_5O_8$ (ou 5 $Fe_2O_3$, $Cu_2O$). Sa structure est analogue à celle du ferrite de lithium $LiFe_5O_8$ (2).

Nous nous proposons dans cette Note de décrire la préparation de ces composés et de comparer leurs principales propriétés à celles des ferrites alcalins que nous avons étudiés dans plusieurs publications (3), (4).

Nous préparons le ferrite $CuFeO_2$ par réaction à l'état solide, à 750° en atmosphère d'argon, entre le sesquioxyde $Fe_2O_3\,\alpha$ et l'oxyde cuivreux $Cu_2O$. La structure cristalline du composé obtenu est de type $NaHF_2$. Le rhomboèdre élémentaire a pour paramètres $a = 5{,}96\,k$X; $\alpha = 29°26'$ (paramètres de la maille élémentaire du ferrite $NaFeO_2\,\alpha$ : $a = 5{,}59\,k$X; $\alpha = 31°20'$). Par recuit sous argon du produit à des températures comprises entre 20 et 1150°C on ne constate aucune modification du diagramme de Debye-Scherrer; il n'existe pas, dans ce domaine de températures, de forme allotropique du ferrite $CuFeO_2$ comparable à la forme β-orthorhombique du ferrite $NaFeO_2$. Au-dessus de 1150° le ferrite $CuFeO_2$ se décompose en un mélange de ferrite $CuFe_5O_8$ et d'oxyde $Cu_2O$.

Nous préparons le ferrite $CuFe_5O_8$ par réaction à l'état solide à 1200° en atmosphère oxydante entre le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et l'oxyde cuivreux $Cu_2O$ ou le ferrite $CuFeO_2$.

La structure cristalline du composé obtenu après trempe est de type spinelle. La maille cubique a pour paramètre $a = 8{,}396\,k$X. Le ferrite $CuFe_5O_8$ est fortement ferromagnétique. La température de son point de Curie est $\theta_c = 344$°C. Il possède à haute température (1200°C) un large domaine d'homogénéité s'étendant de la composition 5 $Fe_2O_3$, $Cu_2O$ à la composition 3,75 $Fe_2O_3$, $Cu_2O$. Par chauffage sous argon à une température inférieure à 1050°, le ferrite se décompose; il donne naissance à un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $CuFeO_2$. Nous avons étudié le mécanisme de cette décomposition par examen micrographique sur un échantillon préparé à 1200°, recuit quelques heures à 950° sous courant d'argon, puis poli et attaqué par l'acide chlorhydrique à 5 % à l'ébullition. Le sesquioxyde et le ferrite $CuFeO_2$ se présentent sous forme de lamelles alternées constituant une structure de type perlitique. Le composé $CuFe_5O_8$ subit donc une décomposition eutectoïde.

L'existence du ferrite $CuFe_5O_8$ a été contestée. Il est parfois considéré comme une solution solide entre la magnétite $Fe_3O_4$ et le ferrite cuivrique

$CuFe_2O_4$. Dans ce cas le cuivre et une partie du fer seraient à l'état bivalent : $Cu^{++} Fe^{++} Fe_4^{+++} O_8$ (5).

Nous pensons que nos expériences montrent qu'au contraire $CuFe_5O_8$ doit bien être considéré comme un ferrite cuivreux.

1° Nous avons pu préparer la solution solide $Fe_3O_4$-$CuFe_2O_4$ par chauffage sous argon à 1200°C d'un mélange de magnétite et de ferrite cuivrique. Le paramètre cristallin de cette solution solide est identique à celui du ferrite $CuFe_5O_8$, mais son point de Curie (530°C) est intermédiaire entre ceux de la magnétite (575°C) et du ferrite cuivrique (430°C). Au contraire le point de Curie du ferrite $CuFe_5O_8$ (344°C) est inférieur à ceux de ces deux composés.

2° L'aspect perlitique des produits de la décomposition du ferrite $CuFe_5O_8$ indique que le ferrite $CuFeO_2$ est un produit primaire de la réaction ;

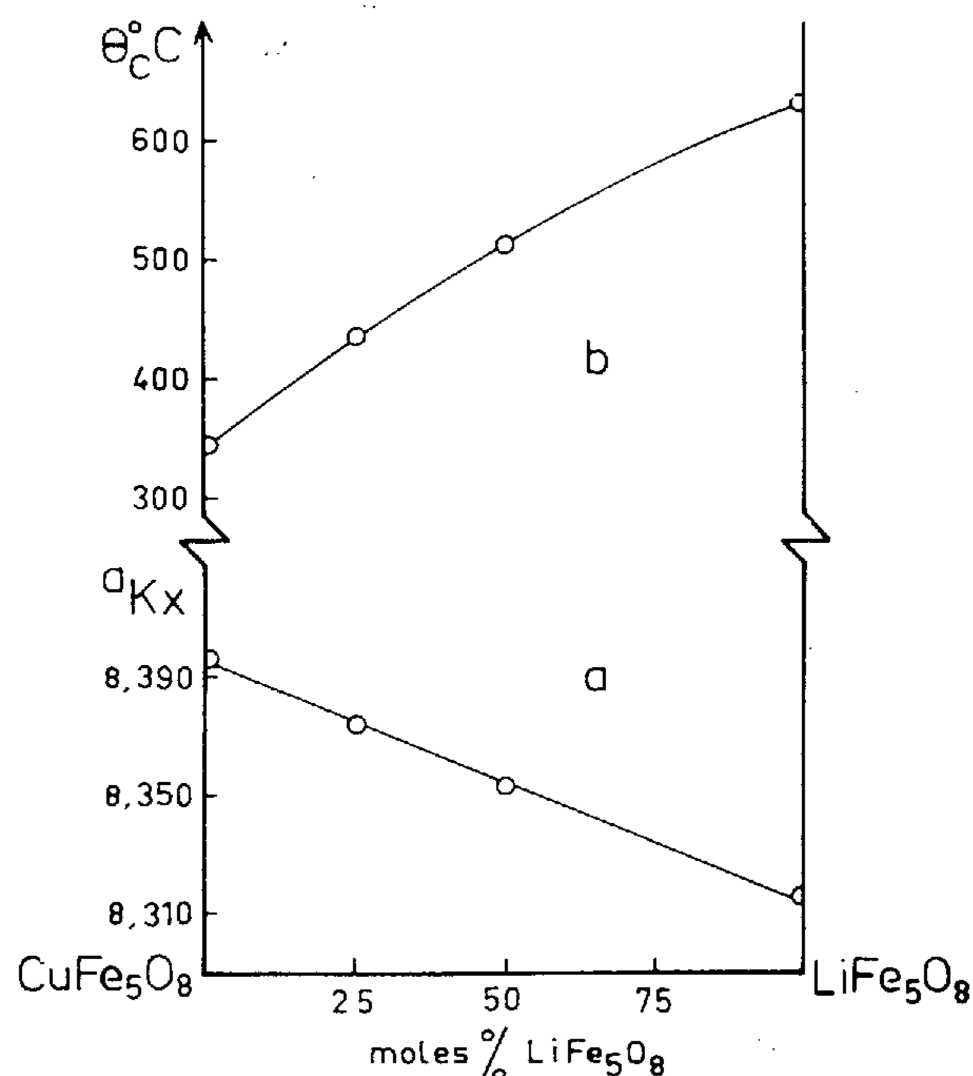



Fig. 1. — Variations du paramètre cristallin ($a$) et des températures de Curie ($b$) des solutions solides $CuFe_5O_8$-$LiFe_5O_8$.

il ne résulte pas de la dissociation d'un composé du cuivre bivalent qui se formerait initialement au cours de la décomposition d'une solution solide $Fe_3O_4$-$CuFe_2O_4$.

Enfin le ferrite $CuFe_5O_8$ forme avec le ferrite de lithium $LiFe_5O_8$ une série continue de solutions solides dont les paramètres varient depuis $a = 8{,}396\,k$X jusqu'à $a = 8{,}316\,k$X en suivant la loi de Végard. Simultanément la température du point de Curie augmente régulièrement de $\theta_c = 344$°C à $\theta_c = 630$°C ($LiFe_5O_8$ pur) (*fig.* 1). La dissolution du ferrite de lithium

stabilise, le ferrite $CuFe_5O_8$ en diminuant considérablement la vitesse de sa décomposition eutectoïde.

| Systèmes. | Composés. | | |
|---|---|---|---|
| | $MFe_5O_8$. | $M_{10}Fe_{16}O_{29}$. | $MFeO_2$. |
| $Fe_2O_3$-$Li_2O$....... | $LiFe_5O_8$, cubique type spinelle, $\theta_C = 630°C$ | – | $LiFeO_2$, cubique désordonné C, quadratique ordonné Q, $C \rightleftharpoons Q$ |
| $Fe_2O_3$-$Cu_2O$...... | $CuFe_5O_8$, cubique type spinelle, $\theta_C = 344°C$ | – | $CuFeO_2$, rhomboédrique |
| $FeO_3$-$Na_2O$....... | – | $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ | $NaFeO_2$, rhomboédrique $\alpha$, orthorhombique $\beta$, quadratique $\gamma$, $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ |

On peut résumer par le tableau ci-dessus l'étude comparée des diagrammes d'équilibre des systèmes $Fe_2O_3$-$M_2O$ où M est un métal monovalent. Malgré l'identité des rayons ioniques du cuivre monovalent et du sodium ($r_{Cu} = r_{Na} = 0,98$ Å), le système $Fe_2O_3$-$Cu_2O$ s'apparente surtout au système $Fe_2O_3$-$Li_2O$ par la nature et les propriétés magnétiques des ferrites présents dans les deux systèmes.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) SOLLER et THOMPSON, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 10, 1935, p. 17.

(2) E. KORDES et E. ROTTIG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 34.

(3) J. THÉRY et R. COLLONGUES, *Comptes rendus* 247, 1958, p. 2003.

(4) R. COLLONGUES et J. THÉRY, *Bull. Soc. Chim, France*, 1959, p. 1141.

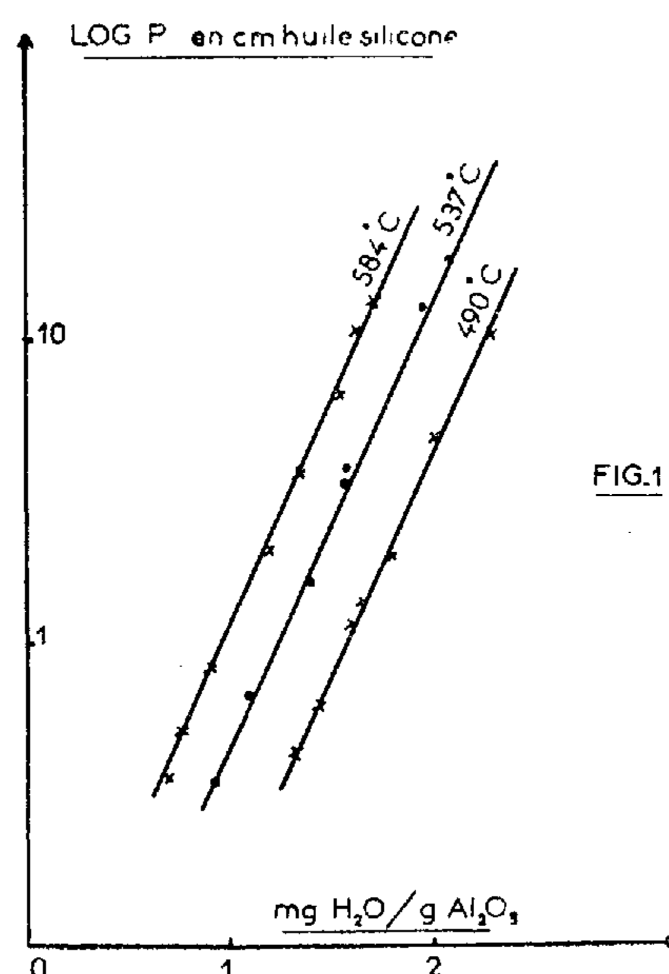
(5) F. BERTAUT et C. DELORME, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 74.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés de certains composés chimiques superficiels de l'alumine.* Note (*) de M. **Michel Géry**, Mmes **Marie-Annie Michou-Saucet** et **Jeanine Lenoir**, MM. **Paul Pierron** et **Charles Eyraud**, présentée par M. René Perrin.

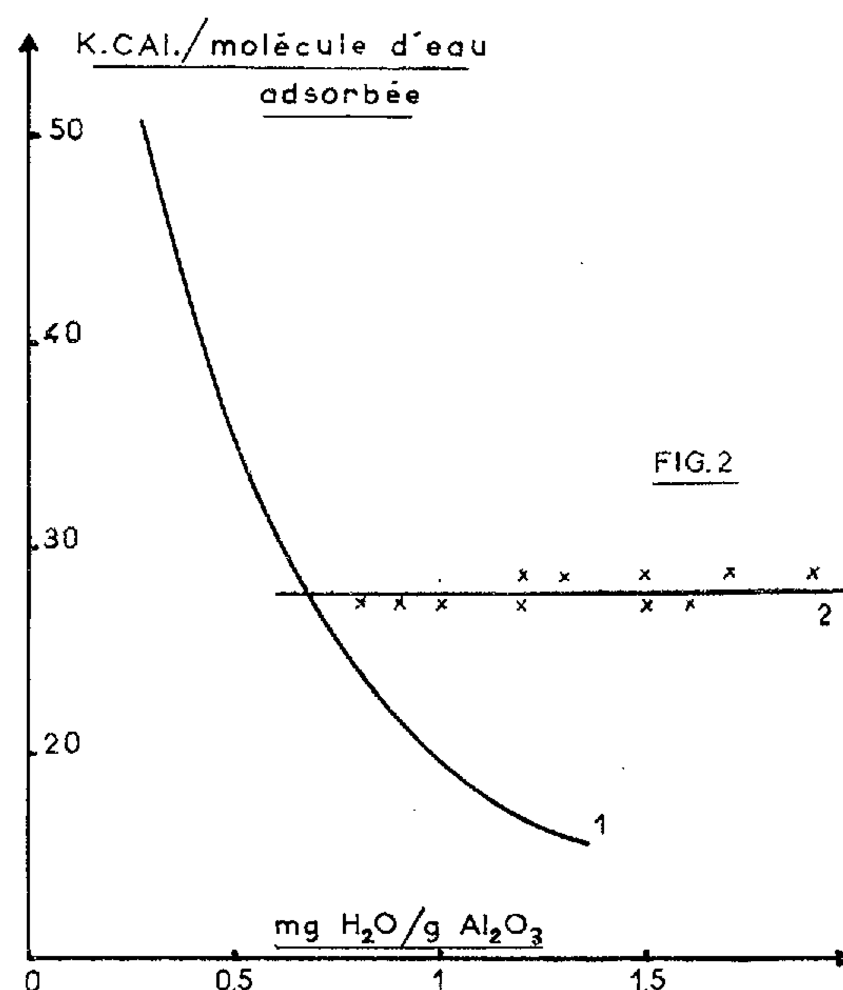
Les déterminations d'énergie de chimisorption d'eau sur alumine ont été entreprises par divers auteurs (1), (2), (3). Le présent travail fait état d'études comparatives entre les propriétés du matériau dont les centres « acides » ont été au préalable neutralisés par une « base » non volatile, et celles du matériau de départ.

L'alumine pure mise en œuvre est constituée de grains sphériques non poreux, de surface spécifique 50 m²/g et de structure θ. La « chaleur isostérique » d'adsorption d'eau dans l'intervalle de température 534-723°C, qui correspond à la courbe 1 de la figure 2, a été déterminée au cours des travaux antérieurs (3).

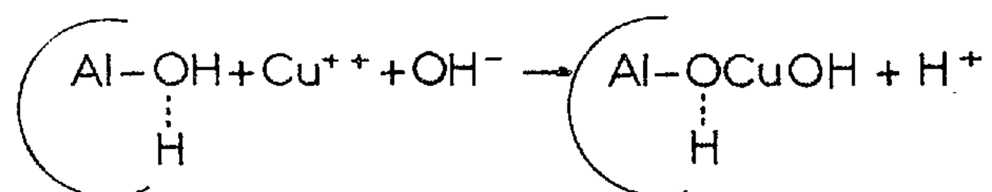



Nous avons réalisé un traitement chimique superficiel au moyen d'ions cuivriques pour obtenir un complexe selon un procédé différent de celui proposé par Lenoir (2). Pour ce faire, l'alumine est immergée dans une solution aqueuse d'acétate de cuivre contenant 16 g de sel anhydre par litre, puis lavée à l'eau permutée. Le poids de cuivre fixé est d'environ 6,5 mg/g $Al_2O_3$. Le produit est ensuite déshydraté à 800°C, sous une pression de $5.10^{-4}$ mm de mercure, pendant un temps relativement réduit. La figure 1 représente trois isothermes d'adsorption d'eau, correspondant à la surface complexée. Le parallélisme des trois droites signifie que la chaleur isostérique d'adsorption est constante, dans les limites étudiées, et égale à environ 28 500 cal par mole d'eau (courbe 2 de la figure 2).

Puisque le composé cuivrique superficiel, préalablement déshydraté réagit avec l'eau à énergie constante — contrairement au réactif initial dont le spectre d'énergie de chimisorption est exponentiel — l'isotherme d'adsorption répond plutôt au type Langmuir qu'au type Freundlich.




La fixation d'ions cuivriques sur les centres d'acidité protonique peut être schématisée par l'équation réactionnelle suivante :




Le recouvrement total de la surface correspondrait à 4,7 mg d'eau par gramme d'alumine, quantité sensiblement double de celle obtenue sur l'alumine de départ. On peut admettre que les ions cuivriques coordonnent dans cette réaction, 2 mol d'eau au lieu d'une comme le font les centres actifs initiaux [4].

Par chauffage prolongé à 800°C les ions cuivriques pénètrent progressivement dans le solide comme on peut s'en assurer par attaque nitrique du produit. On constate alors que le spectre d'énergie de chimisorption d'eau tend progressivement vers celui de l'alumine de départ. Inversement en quelques semaines à température ordinaire, le complexe cuivrique superficiel se reforme partiellement.

*En conclusion,* la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption d'un constituant gazeux sur un solide est une méthode très sensible de caracté-

risation des complexes chimiques superficiels thermiquement stables. Elle peut servir à mettre en évidence les relations d'un support de catalyseur avec un promoteur [5], ou à étudier la migration de certains ions depuis la surface vers l'intérieur du solide.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

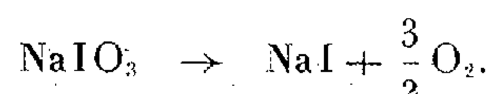
([1]) A. G. OBLAD, S. W. WELLER, G. A. MILLS, *Solid gas interface*, Butterworths Scientific Publications, London, II, 1957, p. 309.
([2]) J. LENOIR, *Thèse*, Lyon, 1960.
([3]) M. GÉRY, J. LENOIR et CH. EYRAUD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 128.
([4]) CH. EYRAUD et J. LENOIR, Société chimique de France, Section de Lyon, séance du 27 mai 1959, nos 7-8, p. 1113.
([5]) H. G. WEISS et I. SHAPIRO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 195.

*(Laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon et Institut National des Sciences appliquées de Villeurbanne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme de fusion des mélanges iodate-iodure de sodium.* Note (*) de MM. **Jean Bousquet** et **Jean-Claude Remy**, transmise par M. Marcel Prettre.

Nous avons déterminé le diagramme de fusion du mélange binaire $NaIO_3$-NaI par la méthode thermique.

Par chauffage, l'iodate de sodium se décompose suivant la réaction



$$NaIO_3 \rightarrow NaI + \frac{3}{2}O_2.$$

En fait, il se produit aussi une petite quantité d'iode et d'oxyde de sodium. Cette réaction secondaire est moins sensible lorsqu'on opère à partir d'iodate pur que lorsqu'on opère à partir d'un mélange iodate-iodure de sodium. Une étude de cette question est en cours au laboratoire.

Nous sommes donc partis, pour chaque expérience, d'iodate de sodium pur, et, par un moyen approprié, nous avons mesuré le volume d'oxygène dégagé en fonction du temps. Par un calcul simple, nous pouvons obtenir facilement la composition exacte du mélange iodate-iodure de sodium aux différentes températures.

L'appareil utilisé est analogue à celui mis au point par J. Bousquet et M. Dodé [1].

La fusion est effectuée dans un creuset en platine, placé dans un tube de quartz relié avec la partie supérieure d'un long tube horizontal de 60 mm de diamètre, rempli d'eau saturée d'oxygène et muni d'un orifice de trop-plein qui débouche dans une éprouvette; un flotteur muni d'une plume de baromètre enregistreur indique, sur un tambour animé d'un mouvement de rotation uniforme, le niveau d'eau dans l'éprouvette et, par suite, le volume d'oxygène dégagé en fonction du temps.

La température est repérée à l'aide d'un couple chromel-alumel, placé dans un tube de quartz plongeant dans le mélange, et relié à un millivoltmètre enregistreur donnant la courbe température en fonction du temps.

Un agitateur magnétique mis en œuvre de l'extérieur assure le brassage du mélange. Un piège, situé entre le tube de quartz et le débitmètre, arrête les petites quantités d'iode formées.

Un essai à vide suffit à mesurer l'importance de la dilatation de l'oxygène en fonction de la température. La différence entre cette courbe étalon et la courbe enregistrée par le débitmètre au cours de l'expérience donne le volume d'oxygène dégagé ramené à température ambiante.

En partant d'iodate de sodium pur, il est aisé de régler la décomposition en fonction de la température maximale atteinte et d'obtenir ainsi presque toutes les compositions. Cependant, la vitesse de décomposition de $NaIO_3$

vers 450°C ne permet pas d'obtenir la courbe de refroidissement pour un mélange de concentration en iodure de sodium inférieure à 3 moles %.

Le refroidissement est presque linéaire et voisin de 2°/mn. Les enregistrements terminés (celui de la courbe de refroidissement et celui du dégagement d'oxygène) nous avons procédé à l'analyse du mélange refroidi et dissous dans de l'eau distillée et décarbonatée.

Pour déterminer la teneur en iodate, il suffit de doser par une solution N/10 de $Na_2S_2O_3$ l'iode dégagé par acidification de la prise d'essai en présence d'un excès d'iodure. Pour doser l'iodure, nous avons fait agir sur une prise d'essai de la solution du mélange une solution titrée d'iodate de potassium en milieu HCl 6 N ([2]). Connaissant la quantité d'iodate dans le mélange, nous avons ainsi pu calculer la quantité d'iodure présent.

La courbe de dégagement d'oxygène permet alors de déterminer la composition des mélanges correspondant aux accidents de la courbe de refroidissement, soit à partir de la composition de départ (100 % $NaIO_3$, 0 % NaI), soit à partir de celle du mélange final. Les résultats ont toujours bien concordé (erreur $< 0,2$ %).

Le tableau suivant donne en fonction de la concentration molaire en iodure les températures $T_1$ de solidification commerçante et $T_2$ de l'eutectique.

| NaI (%)... | 2,9. | 10,6. | 12,2. | 20,3. | 29,1. | 35,5. | 41. | 42,2. | 42,3. | 48,8. | 49,3. | 49,4. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_1$ (°C)... | 420 | 414 | 412 | 395 | 372 | 346 | 329 | 343 | 346 | 396 | 398 | 402 |
| $T_2$ (°C)... | 309 | 316 | 312 | 320 | 320 | 318 | 320 | 320 | 318 | 320 | 320 | 320 |

| NaI (%)....... | 60,1. | 62,3. | 66. | 69,5. | 73. | 87,6. | 89,3. | 92,3. | 94. | 99. | 100. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_1$ (°C)........ | 478 | 491 | 506 | 530 | 544 | 611 | 614 | 626 | 636 | 650 | 653 |
| $T_2$ (°C)........ | – | – | 315 | – | 311 | – | – | 314 | – | 312 | – |

Il s'agit donc d'un diagramme binaire simple à eutectique. Par prolongement des deux courbes du liquidus, nous obtenons pour la concentration à l'eutectique 40 % NaI, 60 % $NaIO_3$. La température correspondante est 320°C. Si nous portons pour chaque concentration la longueur du palier eutectique pour 1 g de mélange à l'eutectique, nous obtenons deux courbes se rapprochant de deux droites qui se coupent à 40-40,5 % de NaI.

Le température de fusion de NaI a été déterminée expérimentalement et trouvée égale à 653°C. Par extrapolation du liquidus, nous obtenons la température de fusion de $NaIO_3$ égale à 422°C $\pm$ 1°.

La chaleur de fusion de NaI donnée par la littérature et obtenue par le calcul à partir de diagrammes binaires à eutectique en considérant le système étudié comme idéal semble erronée. Sa détermination fait l'objet d'études en cours.

(*) Séance du 15 janvier 1962.
([1]) J. Bousquet et M. Dodé, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 87.
([2]) Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 25, 1903, p. 756.

(*Laboratoire de Chimie minérale
de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la pyrolyse par chauffage interne sous pression, du butane normal.* Note (*) de MM. **Henry Gault**, **Boris Vodar**, **Hassan Honarbakhch** et **Byouk Blouri**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs exposent les premiers résultats qu'ils ont obtenus en étudiant le craquage par chauffage interne du butane normal à des températures croissantes et à des pressions allant jusqu'à 1100 kg/cm².

L'étude de la pyrolyse sous pression des hydrocarbures acycliques a déjà donné lieu à quelques travaux antérieurs que nous croyons utile de rappeler brièvement ci-après :

En 1926, H. Gault et D. Bargmann ([1]) ont publié un travail relatif à l'étude de « la dissociation pyrogénée de l'hexadécane et de l'hexadécène sous faibles pressions ».

En 1928 sur la suggestion de l'un de nous, M. G. Hugel et M. P. Artichevitch ([2]) ont étudié la décomposition pyrogénée de ces mêmes hydrocarbures sous des pressions allant jusqu'à 1000 kg/cm² et des températures allant jusqu'à 500°.

En 1936, P. C. Keith et J. I. Ward ([3]) ont obtenu des hydrocarbures liquides légers, par pyrolyse de mélanges d'hydrocarbures gazeux sous 25 à 175 kg/cm² et à des températures de 510 à 593°.

En 1938, J. N. Pearce et J. W. Newsome ([4]) ont étudié la pyrolyse de l'hexane entre 430-520° et sous 989 à 1050 kg/cm².

Le dernier travail, le plus important, que nous pouvons signaler est celui de N. J. Hepp et F. E. Frey ([5]) qui ont étudié la pyrolyse du propane et du butane sous des pressions de 105 à 175 kg/cm² et à des températures allant jusqu'à 590°. Ils ont obtenu à côté de gaz, des liquides légers et lourds.

Nous avons nous-mêmes entrepris depuis quelques mois une étude de la pyrolyse par « chauffage interne » des hydrocarbures acycliques, en commençant par l'étude du craquage thermique à haute pression du butane normal.

*Appareillage.* — La partie principale de notre appareil est constituée par une bombe cylindrique en acier, d'un volume effectif de 300 ml. Le four de craquage fixé à l'intérieur de la bombe, est constitué par un tube en quartz autour duquel est enroulée une résistance électrique de chauffage. La température du four est mesurée, par un couple thermoélectrique placé à l'intérieur du four, l'introduction et la sortie des produits étant assurées par deux orifices placés en haut et en bas de la bombe.

*Mode opératoire.* — Le butane normal à 99,5 % et à l'état liquide est introduit, échantillonné, dans la bombe préalablement amenée à la pression de 1 mm de mercure. Le four est chauffé progressivement par l'intermédiaire d'un autotransformateur. Dès que la température ou la pression désirées sont

atteintes, on maintient les conditions opératoires bien constantes pendant toute la durée de l'essai.

*Exposé des travaux.* — Nous avons procédé à deux séries d'essais de craquage. Dans la première série, nous avons maintenu la pression de pyrolyse aux environs de 1 000 kg/cm² en variant la température de craquage, dans la dernière série d'essais nous avons étudié la variation des produits de craquage en fonction de la pression en maintenant la température de craquage à 300°.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

*Variation des produits de craquage du butane en fonction de la température.*

| | Numéro de l'essai | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|---|
| Température maximale de craquage | | 244 | 262 | 420 | 520 |
| Pression maximale de craquage (kg/cm²) | | 1 000 | 1 115 | 1 050 | 1 000 |
| Poids des produits soumis au craquage (g) | | 75 | 70 | 140 | 65 |
| Volume des gaz recueillis (l) | | 25 | 17 | 40 | 25 |
| Poids des liquides recueillis (g) | | – | – | 10 | 14 |
| Pourcentage en poids des liquides recueillis | | – | – | 7,3 | 21,5 |
| Analyse des gaz | Méthane (%) | 64,0 | 74,0 | 75,2 | 83,0 |
| | Éthane (%) | 8,0 | 6,0 | 13,0 | 7,0 |
| | Éthylène (%) | – | – | 0,7 | – |
| | Propane (%) | 1,0 | 1,0 | 3,8 | 1,5 |
| | Propylène (%) | 1,0 | 0,5 | – | 1,0 |
| | Butane (%) | 23,0 | 17,0 | 7,3 | 6,0 |
| | Hydrogène (%) | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 1,5 |

TABLEAU II.

*Variation des produits de craquage du butane en fonction de la pression.*

| | Numéro de l'essai | 5. | 6. | 7. | 8. |
|---|---|---|---|---|---|
| Température maximale de craquage | | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Pression maximale de craquage (kg/cm²) | | 400 | 650 | 750 | 1 050 |
| Poids des produits soumis au craquage (g) | | 90 | 100 | 110 | 120 |
| Volume des gaz recueillis (l) | | 32 | 35 | 34 | 35 |
| Poids des liquides recueillis (g) | | 3,0 | 6,0 | 7,0 | 14,0 |
| Pourcentage en poids des liquides recueillis | | 3,3 | 6,0 | 6,3 | 11,6 |
| Analyse des gaz | Méthane (%) | 22,9 | 17,8 | 9,60 | 8,4 |
| | Éthane (%) | 10,5 | 3,0 | 2,8 | 2,5 |
| | Éthylène (%) | 2,5 | 1,8 | 1,4 | 1,2 |
| | Propane (%) | 1,8 | 1,5 | 1,2 | 1,0 |
| | Propylène (%) | 2,3 | 1,9 | 1,6 | 1,3 |
| | *n*-butane (%) | 56,5 | 72,0 | 82,5 | 85 |
| | Hydrogène (%) | 2,5 | 1,2 | 0,9 | 0,6 |

La durée du chauffage aux températures et aux pressions maximales constantes a été de 30 mn.

L'analyse des produits gazeux a été effectuée avec l'appareil d'Orsat et par chromatographie en phase gazeuse.

Sur les liquides de craquage, nous avons déterminé l'indice de brome, procédé à une distillation dans la mesure du possible, et nous avons passé les distillats dans l'appareil de chromatographie.

Les résultats obtenus ont permis les conclusions suivantes :

On note en particulier, en fonction de l'élévation de la température :

— une augmentation du taux de méthane;

— une augmentation du taux de butane entré en réaction;

— une augmentation de la quantité du taux de liquides produits;

— une faible production d'hydrogène et d'hydrocarbures éthyléniques, au cours de tous les essais.

La composition des mélanges gazeux provenant des craquages à température constante, varie bien moins en fonction de l'élévation de la pression, et l'on remarque en particulier :

— une diminution du volume de méthane produit;

— une diminution du taux de butane entré en réaction;

— dans tous les cas, une faible production d'hydrogène et d'hydrocarbures éthyléniques, mais diminuant avec l'élévation de la pression;

— enfin une augmentation du poids des liquides de craquage.

Quant à la nature des liquides de craquage, nous n'avons pas pu, en raison de leur faible quantité, effectuer une analyse complète, mais grâce à la chromatographie en phase gazeuse de leurs distillats, nous avons constaté qu'ils sont, surtout, constitués par des mélanges d'hydrocarbures de $C_5$ à $C_8$.

L'indice de brome des produits liquides du craquage est très faible, environ 20, ce qui révèle un mélange contenant très peu d'hydrocarbures non saturés.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) H. GAULT et D. BARGMANN, *Bull.*, (4), 39, 1926, p. 363.
(2) M. G. HUGEL et M. P. ARTICHEVITCH, *Ann. Comb. Liquides*, 3, 1928, p. 985.
(3) P. C. KEITH et J. I. WARD, *Chemistry and Industry*, juillet 1936, p. 532.
(4) J. N. PEARCE et J. W. NEWSOME, *Ind. Eng. Chem.*, mai 1938, p. 588.
(5) N. J. HEPP et F. E. FREY, *Ind. Eng. Chem.*, 45, n° 2, 1953, p. 410.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée et Laboratoire des Hautes Pressions, Laboratoires du C. N. R. S., à Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action d'acylméthylènetriphénylphosphoranes sur le benzoyldiazométhane.* Note (*) de Mme **Helena Strzelecka**, MM. **Michel Simalty-Siemiatycki** et **Charles Prévost**, présentée par M. Marcel Delépine.

Alors que les acylméthylènetriphénylphosphoranes sont inertes vis-à-vis des cétones, ces P-ylènes donnent la double réaction de Wittig avec le benzoyldiazométhane. Après le départ d'azote du groupement diazo, on obtient des composés qui possèdent le caractère de bases organiques, probablement du type bétaïnes énoliques.

De nombreux auteurs ont montré que les méthylènetriphénylphosphoranes à caractère bétaïnique, et en particulier les acylméthylènetriphénylphosphoranes, sont inertes vis-à-vis des carbonyles cétoniques [1], [2], [3]. Il n'en est plus de même vis-à-vis des diazocétones. En effet, le benzoyldiazométhane (II) donne facilement la réaction de Wittig avec le benzoylméthylènetriphénylphosphorane (I). Si la réaction est conduite dans des conditions où l'on observe la décomposition thermique (ébullition de l'oxyde d'isoamyle) du benzoyldiazométhane [4], [5] et jusqu'au dégagement complet de l'azote, on isole un produit jaune fondant à 140° dont la formule brute déterminée par analyse et cryoscopie est $C_{24}H_{18}O$ (III). L'oxygène appartiendrait à un groupement carbonyle conjugué; le spectre infrarouge du produit comportant une bande à 1667 $cm^{-1}$.

En utilisant deux molécules de P-ylène (I) et une molécule du diazocétone (II) :

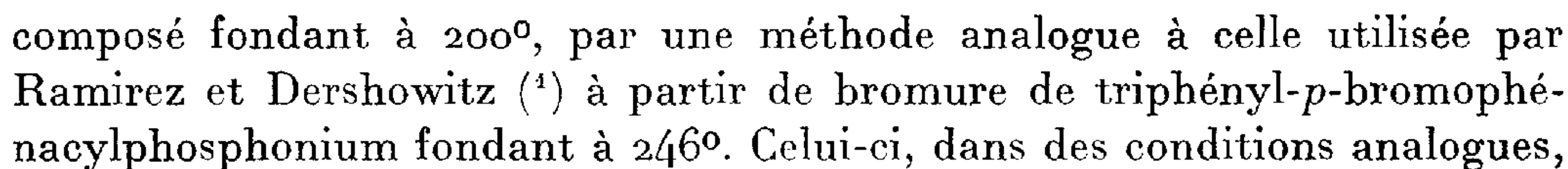
$$\underset{(I)}{2\Phi_3P = CH—CO—\Phi} + \underset{(II)}{\Phi—CO—CHN_2} \rightarrow \underset{(III)}{C_{24}H_{18}O} + 2\Phi_3PO$$

on isole le composé (III) avec un rendement de 55-60 % par rapport à la diazocétone (II) à côté de l'oxyde de triphénylphosphine et de P-ylène (I) qui échappe à la réaction.

Déjà la présence d'oxyde de triphénylphosphine et le rendement de la réaction dépassant 50 %, témoignent qu'il s'agit d'une réaction de Wittig, mais étant donné que le composé (III) correspond à la condensation de trois restes benzylidéniques, il était nécessaire de déterminer les origines de chaque tronçon de l'édifice moléculaire (III).

Ce problème pouvait être résolu en choisissant pour l'ylène et pour la diazocétone, deux groupes acyles différents. Nous avons synthétisé le *p*-bromobenzoylméthylènetriphénylphosphorane :

$$\underset{(IV)}{\Phi_3P = CH—CO—C_6H_4—Br}$$



composé fondant à 200°, par une méthode analogue à celle utilisée par Ramirez et Dershowitz [1] à partir de bromure de triphényl-*p*-bromophénacylphosphonium fondant à 246°. Celui-ci, dans des conditions analogues,

engendre avec la diazocétone (II) un composé jaune (V) de formule brute $C_{24}H_{16}OBr_2$ fondant à 204° avec un rendement de l'ordre de 60 %. Le spectre infrarouge du produit comporte une bande à 1664 $cm^{-1}$. Ceci démontre que le composé (V) est constitué de deux restes de *p*-bromophénacylidène provenant du P-ylène (IV) et d'un reste de phénacylidène provenant de la diazocétone (II). Il s'agit donc bien d'une double réaction de Wittig. La première molécule d'ylène réagit avec le carbonyle de la diazocétone, en donnant une diazocétone α, β-éthylénique dont le carbonyle demeure toujours activé grâce à la présence de groupement diazo en état de conjugaison et qui permet une deuxième réaction de Wittig. C'est à ce moment qu'interviendrait le départ d'azote de la molécule de la diazocétone.

Comme on ne retrouve pas dans le mélange réactionnel les produits habituels de décomposition du benzoyldiazométhane (II) tout en retrouvant une certaine quantité des P-ylènes (I) ou (IV) il est fort probable que les mélanges réactionnels contiennent également les produits d'une seule réaction de Wittig suivie d'un départ d'azote. Nous nous employons actuellement à mettre en évidence ces produits.

Les composés (III) et (V) ont le caractère de bases organiques. En effet, ils engendrent avec des acides forts comme les acides perchlorique, fluoroborique, iodhydrique ou picrique, des sels bien cristallisés de composition stœchiométrique. Nous ne citerons que quelques températures de fusion de ces sels, à savoir :

| | $HClO_4$. | HI. | Picrate. |
|---|---|---|---|
| Composé (III) | 220° | 218° | 145° |
| Composé (V) | 305° | | |

Il est aisé de libérer les bases (III) et (V) de leurs sels par action de bases même faibles.

Les propriétés nucléophiles des composés (III) et (V) sont dues vraisemblablement au caractère dipolaire de la molécule. Il s'agirait de composés mésomères de type bétaïnes énoliques ([6]). Le fait que les spectres infrarouges des sels ne présentent plus la bande du carbonyle cétonique s'accorde avec l'hypothèse d'une localisation de la fonction nucléophile sur l'oxygène.

L'étude de la structure et des propriétés chimiques de ces nouveaux composés est déjà avancée.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

([1]) F. RAMIREZ et S. LEVY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 67; F. RAMIREZ et S. DERSHOWITZ, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 41.

([2]) S. TRIPPET et D. M. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1266.

([3]) M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, J. CARRETTO et F. MALBEC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 125.

([4]) C. GRUNDMANN, *Ann. Chem.*, 536, 1938, p. 29.

([5]) H. STRZELECKA et M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3821.

([6]) F. KRÖHNKE, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 68, 1935, p. 1177.

*(Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention des orthoantimonites d'alcoxydes tertiaires.* Note (*) de Mlle **Christiane Russias**, MM. **Antonin Deluzarche** et **Alfred Maillard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcoxydes tertiaires de l'antimoine III qui n'ont pu être préparés par alcoolyse, s'obtiennent par action directe du trichlorure d'antimoine sur les alcools en présence de pyridine.

Si de nombreux alcoxydes de l'antimoine III sont décrits dans la littérature, et s'obtiennent facilement, aucun orthoantimonite d'alcools tertiaires n'a été préparé jusqu'ici, du moins à notre connaissance.

La méthode classique d'alcoolyse, d'un emploi universel dans la préparation des alcoxydes d'alcools tertiaires et qui donne presque toujours d'excellents résultats échoue dans le cas de l'antimoine.

Ainsi l'action des alcools butylique et amylique tertiaires sur l'orthoantimonite d'éthyle ne nous a pas donné les alcoxydes attendus, le triéthoxyantimoine étant récupéré. Il ne s'agit cependant que du cas des alcools tertiaires, la réaction d'alcoolyse s'effectuant bien avec les autres classes d'alcools.

De nombreux exemples en sont connus, et nous avons nous-mêmes préparé, avec 61 % de rendement, l'orthoantimonite du méthyl-4 pentanol-2 ($É_{20}$ 175°) non décrit jusqu'ici par alcoolyse de l'orthoantimonite d'éthyle.

La méthode de Cullinane et Chard ([1]) qui a permis d'obtenir l'orthotitanate de butyle tertiaire par action directe du tétrachlorure de titane sur l'alcool en présence de pyridine, nous a cependant permis de préparer les orthoantimonites d'alcools tertiaires.

La réaction est conduite de la manière suivante : au trichlorure d'antimoine en solution dans le benzène est ajoutée de la pyridine (excès 15 %). Le solide précipité est maintenu en suspension par agitation énergique, l'alcool tertiaire ajouté, et la réaction complétée par passage d'un courant de $NH_3$.

| Composés obtenus. | É. (°C/mm). | Rdt (%). | Sb trouvé (%). | Sb calculé (%). |
|---|---|---|---|---|
| $Sb[OC(CH_3)_3]_3$ | 105/13,5 | 40 | 35,6 | 35,6 |
| $Sb[OC(CH_3)_2C_2H_5]_3$ | 140/14,5 | 41 | 31,69 | 31,76 |
| $Sb[OC(C_2H_5)_3]_3$ | 197/15 | 38 | 26,3 | 26,04 |

La pureté des alcools utilisés a été contrôlée par chromatographie en phase vapeur, sauf pour le triéthylcarbinol qui se déshydrate.

Les alcoxydes obtenus s'hydrolysent rapidement, les alcools correspondants ont été mis en évidence après action de l'eau par chromatographie en phase vapeur.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

([1]) N. M. Cullinane et S. J. Chard, *J. Soc. Chem. Ind.*, Londres, 69, 1950, p. 38.

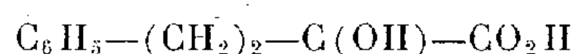
*(Institut de Chimie de Strasbourg.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la condensation de l'acide benzylpyruvique avec la cyclohexanone en milieu alcalin.* Note de M. **Paul Cordier** et M^lle^ **Anneliese Haberzettl**, présentée par M. Marcel Delépine.

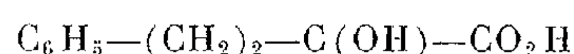
L'acide benzylpyruvique se condense avec la cyclohexanone en milieu alcalin pour donner un acide α-alcool γ-cétonique à côté d'un diacide dialcool dicétonique; le monoacide donne naissance par deshydratation à un dérivé éthylénique hydroxylactonique.

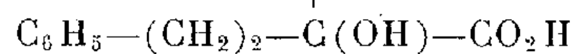
A la suite de recherches effectuées par l'un de nous et P. Goustille [1], [2] sur la condensation de l'acide phénylpyruvique avec la cyclohexanone nous nous sommes proposé d'examiner comparativement la réactivité de l'acide benzylpyruvique vis-à-vis de la même cétone.

1. Nous avons constaté que l'acide benzylpyruvique réagissait réversiblement avec la cyclohexanone [3] en solution aqueuse alcaline équimoléculaire (concentration en KOH libre environ 4 %) pour donner deux composés : un monoacide α-alcool γ-cétonique (I), un diacide alcool cétonique (II) issu de l'union de deux molécules d'acides α-cétonique et d'une molécule de cétone


$C_6H_5—(CH_2)_2—C(OH)—CO_2H$


(I)


$C_6H_5—(CH_2)_2—C(OH)—CO_2H$


$C_6H_5—(CH_2)_2—C(OH)—CO_2H$

(II)

Les deux corps précédents précipités du milieu réactionnel par acidification chlorhydrique sont séparés par l'éther dans lequel l'acide (II) est insoluble. De la solution éthérée filtrée, évaporée, on isole le monoacide (I), purifié par cristallisations successives dans le benzène et l'éthanol dilué.

On retrouve une analogie avec les résultats obtenus au cours de l'étude de la condensation de l'acide phénylpyruvique avec la cyclohexanone [1], [2].

L'étude systématique de la réaction nous a montré que le monoacide (I) se formait en un premier stade de la réaction, le rendement est maximal (29 %) au bout de 4 jours de contact à la température du laboratoire (moyenne 18°), la quantité de diacide formé étant faible (Rdt 2 %); à 0° le rendement en monoacide atteint 40 % et on n'isole que des traces de diacide. Au bout d'un temps plus long la quantité de monoacide diminue tandis qu'augmente celle du diacide dont le rendement atteint un maximum d'environ 8 à 10 % au bout de trois semaines, le rendement en monoacide n'étant plus que 15 à 16 %.

Une alcalinité plus forte jusqu'à 8 % augmente sensiblement la quantité de monoacide formée au début de la condensation. Un excès de cyclohexa-

none favorise la formation du monoacide, par contre un excès d'acide α-cétonique n'a pas d'influence sur le rendement en diacide.

Il apparaît que le premier temps de la réaction consiste en l'union équimoléculaire de l'acide α-cétonique et de la cétone; il y a ensuite avec une vitesse beaucoup plus faible réaction d'une molécule d'acide benzylpyruvique sur le monoacide dont la quantité diminue corrélativement.

Le monoacide (I) F 144° insoluble dans l'eau, est soluble dans l'éther à l'état amorphe, moins soluble à l'état cristallisé; il est soluble dans l'éthanol.

P. M. déterminé acidimétriquement, 277; théorie pour $C_{16}H_{20}O_4$, 276. Analyse : calculé %, C 69,56; H 7,24; trouvé %, C 69,56; 68,7; H 7,21; 7,23.

Sous l'action des alcalis à chaud il se décompose en régénérant l'acide α-cétonique et la cyclohexanone.

Semicarbazone F 185°, cétoxime F 130°, phénylhydrazone F 139°, dinitro-2.4 phénylhydrazone F 240°.

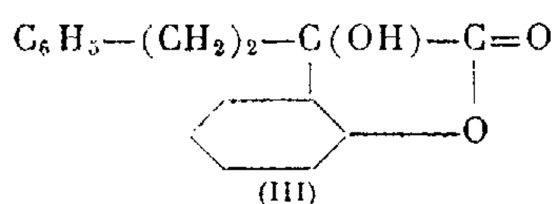
Le diacide (II) F 242-244° est insoluble dans l'eau, l'éther, le benzène, le chloroforme, soluble à chaud dans l'acide acétique qui se prête bien à sa purification.

P. M. déterminé en milieu aqueux à froid par retour, 454; théorie pour $C_{26}H_{30}O_7$, 454. Analyse : calculé % C68,72; H 6,6; trouvé %, C 69,2; 69,0; H 6,78; 6,8. Sous l'action des alcalis à chaud le diacide est décomposé en acide α-cétonique et cyclohexanone.

Les spectres ultraviolet et infrarouge sont qualitativement identiques aux spectres du monoacide, ce qui confirme la structure symétrique (II).

Le remplacement de la potasse par la soude donne sensiblement les mêmes résultats, par contre la même condensation réalisée en présence d'un alcali plus faible comme le carbonate de potassium s'effectue avec une vitesse beaucoup plus lente et au bout de trois semaines on n'isole seulement que le monoacide (I).

L'hydrogénation du monoacide (I) par le borohydrure de potassium donne un acide αγ-alcool qui se lactonise en donnant le composé (III), F 120°

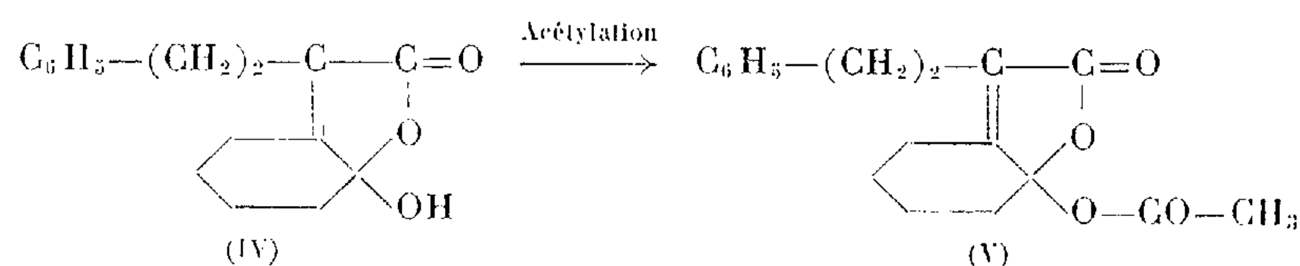



P. M. par acidimétrie indirecte, 260; théorie pour $C_{16}H_{20}O_3$, 260. Analyse : calculé %, C 73,82; H 7,74; trouvé %, C 73,12; 73,18; H 7,79; 7,72.

2. Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° pendant 4 h ou traité par l'acide sulfurique dilué au 1/4 dans l'acide acétique à la température ordinaire, l'acide (I) donne un composé F 138° faiblement acide, insoluble dans une solution bicarbonatée, soluble dans la soude diluée et reprécipitant par acidification, ce corps n'est pas titrable directement en présence de phénolphtaléine, il est titrable par contre par

retour après hydrolyse alcaline à chaud. Le poids moléculaire trouvé, 257,6 correspond à celui d'un acide éthylénique $C_{16}H_{18}O_3$ : 258. Analyse : calculé %, C 74,39; H 7,02; trouvé %, C 74,29; H 7,15.

Nous proposons pour ce corps la structure d'un dérivé hydroxylactonique éthylénique (IV) provenant de la lactonisation de l'acide γ-cétonique éthylénique envisagée sous la forme d'hydrate de cétone



L'oxydation permanganique en milieu alcalin ou en solution acétonique donne de l'acide benzylpyruvique, ce qui prouve la présence et la place de la double liaison.

Par action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium à chaud sur ce composé pendant 3 h on obtient un dérivé acétique neutre (V), F 96° régénérant par saponification le produit de départ.

P. M. déterminé par acidimétrie indirecte, 297; théorie pour $C_{18}H_{20}O_4$, 300. Analyse : calculé %, C 72,H; 6,66; trouvé %, C 71,49; H 6,85.

Le spectre infrarouge du composé (IV) montre une bande à 1750 $cm^{-1}$ caractéristique d'un cycle lactonique et une bande à 1315 $cm^{-1}$ en rapport avec la présence d'un groupement hydroxylé.

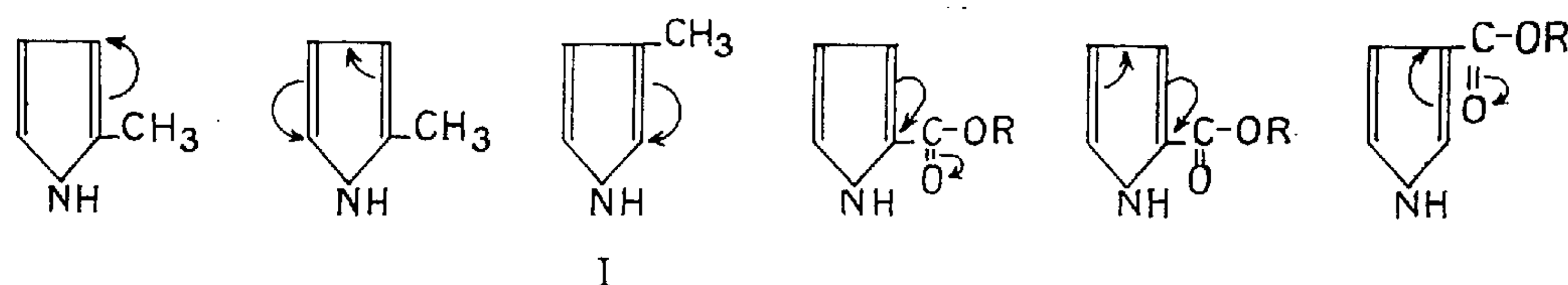
(1) P. GOUSTILLE et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3350.
(2) P. GOUSTILLE, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1958.
(3) ANNELIESE HABERZETTL, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1961.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.*)

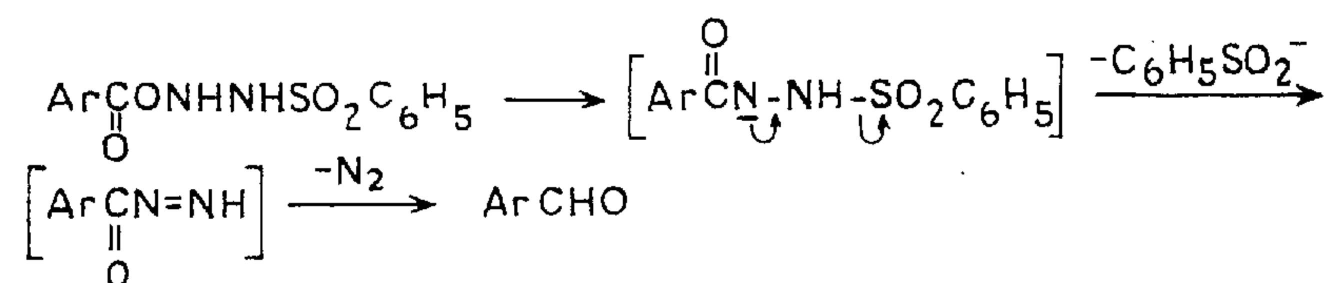
CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos d'une réaction de Mc Fadyen-Stevens modifiée dans la série du pyrrole.* Note (*) de M. **Evan Baltazzi** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une modification de la réaction de Mc Fadyen-Stevens permet de passer d'un ester α-pyrrole carboxylique au dérivé méthylé correspondant.

Le pyrrole et ses dérivés appartiennent à une des classes les plus réactives de la Chimie organique. En dépit de la grande réactivité du noyau pyrrolique, son caractère est décidément aromatique et une position sur le noyau peut être activée ou désactivée selon la nature et la position des autres substituants. En essence, l'effet de ces derniers doit être envisagé d'après leur caractère électropositif ou électronégatif. De la sorte, un substituant méthyle en α active la position α′ et dans un moindre degré la position β. Par contre, un groupe méthyle en β activerait seulement la position α adjacente. L'inactivation par des groupements de caractère électronégatif s'opère de façon opposée. Le schéma suivant illustre ces effets :

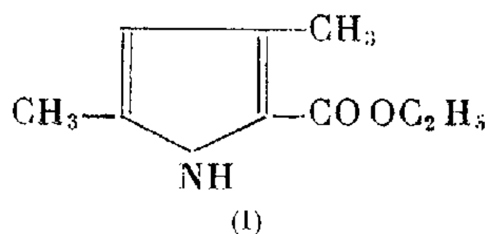



La réaction de Mc Fadyen-Stevens [2] permet de passer d'un dérivé carboxylique à l'aldéhyde correspondant par l'intermédiaire d'un sulfonylhydrazide :




Elle donne des rendements généralement plus élevés avec des noyaux activés. La présence de substituants désactivants comme le groupe nitro réduit les rendements d'autant plus que le substituant se trouve dans une position où il peut opérer une désactivation maximale; citons comme exemple les acides *m*-nitrobenzoïque (Rdt 42 %) et *p*-nitrobenzoïque (Rdt 0 %). Nous avons pensé étudier le cours de cette réaction dans le cas d'une position très activée dans l'espoir d'obtenir une réduction

directe d'un carboxyle en méthyle. Nous en avons donc modifié les conditions de sorte qu'une réduction du type Wolf-Kishner soit possible sur l'aldéhyde résultant.



(I)

L'ester éthylique de l'acide diméthyl-2.4 pyrrole carboxylique-5 (I) a été choisi du fait que le point d'attache du carboxyle est fortement activé, d'une part par le groupe méthyle adjacent et, d'autre part, par le groupe méthyle en 2. Cet ester fut transformé en sulfonylhydrazide par traitement avec l'hydrate d'hydrazine dans l'alcool amylique normal au reflux, suivi d'un traitement par le chlorure de benzène sulfonyle (F 157°; eau-alcool; calculé %, C 53,5; H 5,36; N 14,34; trouvé %, C 53,8; H 5,17; N 14,48). Le benzène sulfonylhydrazide donne une réaction d'Ehrlich positive même à froid. Sa réduction s'opère de la manière suivante :

On ajoute le sulfonylhydrazide (10 g) dans une solution de sodium (5 g) dans l'alcool absolu (60 ml) contenant un excès d'hydrazine (5 ml). On chauffe à 175° dans un autoclave pendant 16 h. On laisse refroidir, puis on dissout dans l'eau et entraîne par la vapeur dans un courant d'azote. Après extraction par l'éther et distillation sous vide ($É_{15}$ 83-84°) un liquide est obtenu (2,3 g; 45 %) qui a été identifié comme le triméthyl-2.3.5 pyrrole.

Par benzoylation selon Friedel-Crafts dans le sulfure de carbone en présence de chlorure d'aluminium, on obtient le triméthyl-2.3.5 benzoyl-4 pyrrole (F 174°; lit. 174°; méthanol; calculé %, N 6,58; trouvé %, N 6,80).

La même réaction modifiée fut essayée sur les sulfonylhydrazides des acides benzoïque, naphthyl carboxylique-2 (F 189°; éthanol; calculé %, C 62,60; H 4,60; trouvé %, C 62,75; H 4,46) et phénoxyacétique (F 186°; éthanol; calculé %, C 54,99; H 4,58; trouvé %, C 55,09; H 4,73) avec des résultats négatifs. Apparemment donc, la réduction complète du carboxyle nécessite une activation substantielle de son point d'attache.

Il est intéressant de noter que la réduction a lieu de préférence à l'expulsion du substituant qui s'observe assez fréquemment avec les dérivés du pyrrole. Nous pensons étendre ces recherches à d'autres composés pyrroliques et enfin à d'autres noyaux activés.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) Armour Research Foundation, Chicago, Illinois, U. S. A., Partie expérimentale effectuée aux laboratoires du National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada.

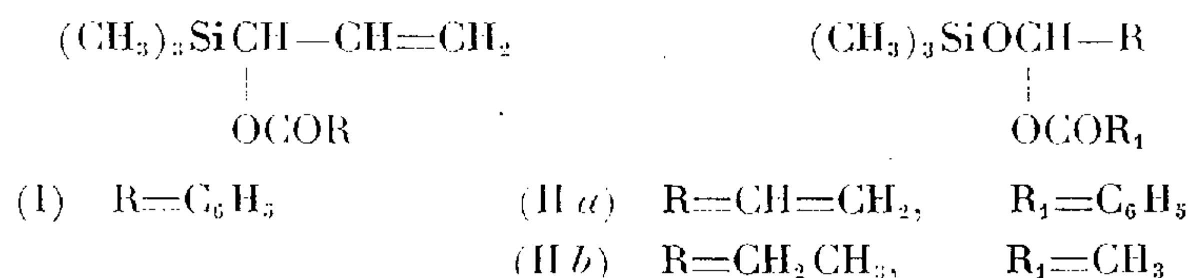
(2) J. S. Mc FADYEN et T. S. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 584-587

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de peresters butyliques tertiaires avec des composés organosiliciques catalysées par le bromure cuivreux.* Note (*) de MM. **George Sosnovsky** et **Hugh J. O'Neill**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les peresters butyliques tertiaires réagissent avec les composés organosiliciques en présence de quantités catalytiques de bromure cuivreux, pour donner les dérivés acyloxylés correspondants. Ainsi, les triméthylsilyl-3 propène-1 et triméthylsiloxy-3 propène-1 avec le perbenzoate de butyle tertiaire et le triméthylsiloxy-1 propane avec le peracétate de butyle tertiaire conduisent respectivement aux triméthylsilyl-3 benzoyloxy-3 propène-1, triméthylsiloxy-3 benzoyloxy-3 propène-1 et triméthylsiloxy-1 acétoxy-1 propane.

La réaction des peresters tertiaires butyliques avec les oléfines en présence de bromure cuivreux a été découverte par Kharash et Sosnovsky (1) en 1958. Depuis lors des réactions similaires ont été entreprises par l'un des auteurs avec certaines oléfines (2), aldéhydes (3), esters (3), éthers (3), (4), (5) et thioéthers (6), (7). Dans plusieurs cas la décomposition de peresters catalysée par le bromure cuivreux peut être utilisée à des fins préparatives.

Cette réaction peut être aussi appliquée aux dérivés organosiliciques. Nous avons trouvé que les esters butyliques réagissent avec les triméthylsilyl-3 propène-1, triméthylsiloxy-3 propène-1 et triméthylsiloxy-1 propane pour donner les dérivés acyloxylés correspondants.



On fait réagir du perbenzoate butylique tertiaire (0,15 mol) avec du triméthylsilyl-3 propène-1 (0,225 mol) en présence de bromure cuivreux (0,35 mmol) pendant 20 h à 80-90°. Par traitement du mélange réactionnel on isole de l'acide benzoïque (Rdt 25 %) et du triméthylsilyl-3 benzoyloxy-3 propène (I) ($\acute{E}_{0,1}$ 74°; $n_D^{23}$ 1,5042; $\nu_{C=O}$ 1730 $cm^{-1}$, $\nu_{HC=CH_2}$ 985,915 $cm^{-1}$, $\nu_{C_6H_5}$ 750, 710 $cm^{-1}$; calculé %, C 66,62; H 7,75; trouvé %, C 66,5; H 7,68).

De façon similaire la réaction du triméthylsiloxy-3 propène-3 (1 mol) avec le perbenzoate de butyle tertiaire (0,5 mol) en présence de bromure cuivreux (0,35 mmol) pendant 23 h à 80-90° conduit au triméthylsiloxy-3 benzyloxy-3 propène-1 (II *a*) (Rdt 15 %) ($\acute{E}_8$ 85°; $n_D^{24}$ 1,4737; $\nu_{C=O}$ 1725 $cm^{-1}$. Calculé %, C 62,4; H 7,25; trouvé %, C 62,35; H 7,5). Un résidu vitreux a été obtenu qui n'a pas été identifié.

Dans des conditions catalytiques semblables la réaction du triméthylsiloxy-1 propane (0,5 mol) avec le peracétate de butyle tertiaire (0,3 mol)

pendant 20 h à 80-90° conduit au triméthylsiloxy-1 acétoxy-1 propane (II *b*) ($É_{11}$ 53°; $n_D^{25}$ 1,4008, $\nu_{C=O}$ 1730 cm$^{-1}$; calculé %, C 50,57; H 9,55; P. M. 190; trouvé %, C 50,55; H 9,54; P. M. 184).

En l'absence de catalyseur la réaction donne des résultats différents. Par exemple, le triméthylsiloxy-1 propane (0,5 mole) avec le peracétate de butyle tertiaire réagit (0,3 mol) très lentement pendant une période de 270 h avec évolution d'un grand volume de gaz (8,3 l) et donne des produits mal définis.

Une étude plus approfondie de ces réactions est en cours et des résultats détaillés seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) M. S. KHARASCH et G. SOSNOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 756.
(2) M. S. KHARASCH, G. SOSNOVSKY et N. C. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5819.
(3) G. SOSNOVSKY et N. C. YANG, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 899.
(4) G. SOSNOVSKY, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 874.
(5) G. SOSNOVSKY, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 241.
(6) G. SOSNOVSKY, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 281.
(7) G. SOSNOVSKY, *Tetrahedron* (sous presse).

GÉOLOGIE. — *Observations critiques générales sur les étages du Paléogène.* Note de M. **André Klingebiel**, M[lle] **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le cadre des cycles sédimentaires observés en Aquitaine, les étages classiques du Paléogène ont une valeur très inégale. Les principes généraux d'une chronostratigraphie rationnelle sont proposés.

L'examen critique comparé des termes d'étages utilisés dans la littérature classique pour le Paléogène montre que, dans le cadre de l'évolution des séries sédimentaires marines, ils ne possèdent pas la même valeur relative pour la raison essentielle que leur individualisation n'est pas fondée sur des critères de même ordre. Sont évidemment exclus de cette analyse, tous les termes stratigraphiques locaux, qui ne correspondent souvent qu'à des formations trop littorales et incomplètes.

Si l'on considère, en effet, un cycle sédimentaire virtuel normal, la phase de transgression y est généralement représentée à la base par des formations plus ou moins détritiques, surmontées par des marnes et des calcaires traduisant le maximum de l'installation marine dans le bassin. A la phase ultime de régression correspond généralement un ensemble de dépôts à évaporites. L'importance relative des trois ensembles lithologiques ainsi superposés est très variable, en fonction du contexte paléogéographique du bassin.

A cette évolution lithologique correspond une succession d'assemblages faunistiques dont les formes plus ou moins liées aux faciès représentent au sein de chaque phylum divers stades évolutifs permettant de définir des faunizones. C'est ainsi qu'en Aquitaine, les formations qui illustrent l'ensemble de l'Éocène, permettent d'observer une succession complète de faunes évoluant dans le cadre de trois cycles sédimentaires majeurs. L'intégration des étages classiques dans cette série de faunizones montre que certaines de ces unités stratigraphiques correspondent seulement à l'une des phases sédimentaires précédemment définies. C'est le cas par exemple, de l'Ilerdien, du Biarritzien, du Ludien et du Chattien. Par contre, le Cuisien, le Lutétien, le Bartonien semblent intéresser deux de ces phases tandis que le Priabonien (?) et l'Yprésien en recouvriraient trois. Par ailleurs, l'examen des stratotypes de ces étages y révèle des aspects encore plus particuliers d'une ou plusieurs phases sédimentaires. Lors de la création de ces unités stratigraphiques, les bases de référence adoptées ne procédaient pas d'un mode de raisonnement commun. Or, la définition des diverses phases constituant les cycles sédimentaires est trop variable et donc imprécise pour que celles-ci puissent constituer à elles seules, isolément, des références stratigraphiques à la fois valables et absolues. Par ailleurs, on sait que les lithofaciès sont susceptibles de se répéter

identiques à eux-mêmes, et ne peuvent constituer à eux seuls des repères chronologiques valables.

Au contraire, la séquence majeure correspondant à un cycle sédimentaire peut être définie par l'évolution concomitante des faciès s'ordonnant en une série caractéristique de séquences lithologiques et des groupes faunistiques constituant des séquences paléontologiques. Malgré ses divers aspects, cette séquence majeure est susceptible d'être retrouvée dans tous les bassins issus d'un même domaine océanique et de constituer alors une unité stratigraphique utilisable pour des corrélations à grande distance. Elle représente, en effet, un épisode caractéristique de l'histoire géologique mondiale. Parmi les séries sédimentaires témoins de cet épisode, peut être choisie comme type, celle qui par la variété de ses faciès, en relate le mieux les diverses phases; elle doit permettre également d'en fixer les limites, en montrant à la base, sans interruption de sédimentation, la fin du cycle précédent, et au sommet, en superposition directe, le début du cycle suivant. Lorsque des changements paléogéographiques importants surviennent entre les épisodes successifs, les séries sédimentaires de référence seront choisies dans des domaines de sédimentation similaires, de telle sorte qu'un relai chronologique puisse être rigoureusement délimité sans laisser de lacune d'enregistrement sédimentaire. Une stratigraphie peut, dès lors, être facilement établie à partir de séries sédimentaires déposées dans des bassins assez largement ouverts aux influences océaniques, où les ensembles faunistiques isochrones sont comparables. Dans des bassins peu ouverts, on observe pour un même phylum des séries de morpho-espèces différentes, particulières à chaque bassin, mais évoluant d'une manière analogue et parallèle en des séquences paléontologiques biologiquement affines.

*En conclusion*, compte tenu de la correspondance étroite entre l'évolution lithologique et faunistique, on constate que les subdivisions stratigraphiques actuelles du Paléogène, considérées comme « étages » n'intéressent que des phases sédimentaires isolées ou groupées de façon hétérogène et n'ont donc pas une valeur comparable.

Il est souhaitable de faire cesser cette incohérence par l'adoption de normes rationnelles et précises dans le choix des séries types, puis des unités stratigraphiques. Comme il apparaît que les grandes « coupures » dans les phylums se réalisent en correspondance étroite avec les séquences sédimentaires majeures, l'étage nous semble devoir être représenté à la fois par des lignées évolutives particulières, telles que les « espèces biologiques » au sens de Linné, et par une évolution sédimentaire de première grandeur matérialisée par les trois phases de dépôt de la série virtuelle. Ainsi, la conception de l'étage paléogénique basée sur l'évolution des ensembles faunistiques intégrée dans le cadre sans cesse renouvelé de l'évolution sédimentaire doit-elle conduire à la réalisation d'une chronostratigraphie cohérente.

*(Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.)*

SÉDIMENTOLOGIE. — *L'originalité des organismes du Flysch et les conditions d'environnement qui pourraient l'expliquer.* Note (*) de Mme **Marguerite-Marie Rech-Frollo**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La pauvreté du Flysch en fossiles est un fait bien connu. Divers auteurs ont tenté de l'expliquer, soit à partir d'une simple hypothèse physico-chimique — eaux troubles, pH instable, etc. —, soit à partir d'un ensemble de processus assez mal connus, et relevant de l'écologie d'un environnement difficile à définir. De toute manière, on ne peut invoquer un défaut de conservation, car nulle part les traces elles-mêmes, ou les pistes d'organismes, n'ont été aussi bien conservées que dans le Flysch.

Ces traces nous enseignent justement que le Flysch renfermait des organismes et même que ceux-ci pouvaient être très nombreux par endroits. La vie était possible dans les mers du Flysch. Cette vie n'était représentée que par une fraction de la faune et de la flore qui normalement se rencontrent dans un environnement marin actuel ou passé : Mollusques Opisthobranches, nombreux Foraminifères — et dans beaucoup de cas (certains Flyschs à Helminthoïdes, par exemple) de type nain —, une infinité de *spicules* calcaires, de très nombreux petits *débris* de Mélobésiées et Bryozoaires, des *plaques* d'Échinodermes, des *prismes* d'Inocérames, des *débris* charbonneux.

Certains niveaux du Flysch ultra-helvétique par exemple (carrière de Zollhaus), ou du Niesen (carrière de la Lécherette, au col des Mosses), renferment des microbrèches et des grès calcaires où ces organismes et débris d'organismes sont extrêmement abondants. On ne trouve cependant pas dans le Flysch de calcaires construits, ni par les Mélobésiées, ni par les Bryozoaires, de même qu'on ne trouve pas non plus de coquilles de Lamellibranches, Gastropodes, Céphalopodes ou Brachiopodes ; les « calcaires du Flysch » sont des calcaires à spicules avec ou sans Foraminifères. Il y a donc, dans le Flysch, *d'une part* une association intime d'empreintes dues à des Mollusques Opisthobranches, de tests calcaires de très petits organismes, d'éléments calcaires tels que spicules, plaques et prismes — susceptibles d'être libérés immédiatement après la mort de l'animal — et de débris fragiles d'organismes fixés, et *d'autre part* absence totale du même organisme entier, ainsi que de toute autre coquille calcaire, ce qui paraît d'autant plus étrange qu'on ne peut invoquer une pauvreté en ions $Ca^{++}$ dans l'environnement du Flysch [(1), p. 1041].

Il apparaît donc ainsi que le véritable problème que posent les organismes du Flysch n'est pas celui d'être rares, mais bien celui de représenter *une association de type très particulier.*

Si nous apprnfondissons l'analyse, nous nous apercevons que ces organismes du Flysch forment en réalité un *ensemble cohérent, possédant en*

*commun un même caractère essentiel : ils sont tous susceptibles d'être flottés.* A certains moments — apparition de houles, vagues ou courants particulièrement violents —, tout ce qui, dans la faune et dans la flore d'un bassin, est en mesure d'être entraîné, a été transporté et mélangé à d'autres matériaux avant de se déposer définitivement, soit directement comme des débris, soit après avoir, comme organismes, vécu en s'adaptant aux conditions du nouvel environnement, lorsque celui-ci n'était pas par trop défavorable (cas des Mollusques Opisthobranches et des faunes naines de Foraminifères).

*La présence dans le Flysch d'organismes et de débris d'organismes uniquement susceptibles d'être flottés, à l'exclusion de tout autre témoin organique, conduit inévitablement à la conclusion que le dépôt du Flysch se faisant « en dehors » du bassin où ces organismes vivaient normalement.*

Nous savons, d'autre part, que les organismes du Flysch sont intimement mélangés à un très riche apport détritique qui a conservé le caractère d'alluvions fluviatiles.

Certaines observations faites dans les mers actuelles peuvent nous donner, en très petit, l'image de ce qui s'est passé autrefois pour le Flysch.

L'étude des sédiments de la baie de Castiglione (2) montre entre autres faits, que les alluvions de l'oued Mazafran contiennent sur une certaine distance à partir de l'embouchure des Foraminifères actuels « apportés par la grosse mer qui déferle dans le lit de l'oued ». En outre et d'une manière générale, on a remarqué dans la baie d'Alger les tempêtes violentes s'accompagnent généralement de très fortes chutes de pluie provoquant des vagues puissantes, déplaçant de-ci de-là, au gré des vents, dans la baie peu profonde, les masses d'alluvions rougeâtres arrachées aux montagnes voisines et apportées à la mer par les violentes crues des oueds riverains (3). D'autres phénomènes peuvent concourir à la remise en mouvement de matériel fin. Par exemple, toujours à Alger en été, par vent de terre violent et persistant, l'eau se trouble parfois par action des « upwellings » qui agitent les plaines du talus continental et remontent des boues, qui en proviennent, jusque dans les petits fonds. Des faits de même ordre intervenant pour rompre un équilibre normal peuvent être dus à des phénomènes tectoniques contemporains de la sédimentation [raz de marée séismique, ou éboulement de falaise (4)]. Ainsi retrouvons-nous, sous des aspects différents, la notion de « ruptures d'équilibre » proposée par Lucien Cayeux qui, sans doute pour lui donner une très large acception dépassant le cadre de la pétrographie elle-même, n'a jamais, à ce sujet, précisé sa pensée. Nous pensons la respecter entièrement en y voyant un jeu de facteurs aussi bien tectoniques que climatologiques.

Dans le cas du Flysch, des phénomènes analogues, mais avec une intensité beaucoup plus grande, ont dû intervenir périodiquement. Des plates-formes sous-marines et des plaines côtières basses alimentées par des fleuves à régime torrentiel en un riche matériel détritique étaient, en raison

de ruptures d'équilibre périodiques, envahies, et leur matériel remanié par des eaux marines violemment agitées et chargées de leur propre matériel détritique en grande partie d'origine organique. Apport marin et matériel terrigène étaient brassés, mélangés et déposés définitivement dans les périodes de calme qui suivaient chaque rupture d'équilibre. Selon que le matériel détritique était hétérométrique ou uniquement fin, il se formait, ou non, une structure granoclassée. Les Foraminifères se comportaient en gros comme des éléments détritiques. A la surface des straticules pouvaient se déposer de larges paillettes charbonneuses, par un phénomène rappelant la rhexistasie d'exondaison ([5]).

Si cette hypothèse pouvait être renforcée par des observations encore plus nombreuses concernant aussi bien les dépôts actuels que ceux du Flysch — et nous croyons, pour ces derniers, pouvoir dans un avenir immédiat fournir de nouvelles preuves —, on établirait les données fondamentales de l'environnement du Flysch en même temps qu'une explication claire sur le passage d'un Flysch *sensu stricto* à un Flysch de type Molasse [([6]), p. 754], ainsi qu'à des Molasses marines d'abord et à des Molasses saumâtres et d'eau douce ensuite. Il suffirait pour cela de supposer que les ruptures d'équilibre pouvaient devenir progressivement moins fréquentes et moins intenses, permettant d'une part aux reliefs de se développer et de « vieillir » [([6]), p. 755], et d'autre part aux bassins marins de déborder avec moins de violence, comme cela se passe de nos jours.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

([1]) M. Rech-Frollo, *Eclogæ Geologicæ Helvetiæ*, 51, n° 3, 1958.

([2]) P. Muraour et G. Hollande, *Étude préliminaire de quelques sédiments de la baie de Castiglione*, 1951 (*Bull. Travaux Station de Pêche de Castiglione*).

([3]) Observations faites par M. Gabriel Lucas et communiquées verbalement.

([4]) Rouch, *Traité d'Océanographie*, II.

([5]) H. Erhart, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2904.

([6]) M. Rech-Frollo, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1960, p. 752-757.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique de Toulouse.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Détermination de la pression atmosphérique à bord d'une fusée* Véronique. Note (*) de M. **Guy Israël**, transmise par M. Jean Coulomb.

Pour étudier les variations de la pression de surface en un point donné du cône d'une fusée *Véronique*, nous avons utilisé notre manomètre thermique sensible depuis la pression atmosphérique jusqu'à $10^{-3}$ mm de mercure [1]. Deux appareils identiques ont été placés symétriquement par rapport à l'axe de révolution de l'engin et sur une même section droite ($\Phi = 515$ mm), presque à la base du cône (à environ 1,50 m du nez).

Les résultats concernent la fusée *Véronique* V 27 tirée le 11 février 1961 à Hammaguir à 10 h 41 m T. U. L'attitude de l'engin était donnée par des magnétomètres [2], sa vitesse de rotation propre était de 55 t/mn. Jusqu'à la 70$^e$ seconde l'angle d'attaque de la fusée était d'environ 10°.

Dans les couches denses de l'atmosphère et au moment du passage du mur du son ($0{,}8 < M < 1{,}6$), il se produit à la base du cône une forte surpression, nettement supérieure à la pression atmosphérique au sol. Le signal de la jauge tend alors asymptotiquement vers une valeur limite, et il faut compter plusieurs secondes avant qu'il ne reprenne sa valeur normale après le franchissement du mur du son. Ce phénomène rend délicat toute mesure faite au-dessous de 30 km.

A partir de la 50$^e$ seconde, la sensibilité du manomètre est très grande, et l'effet de la rotation propre apparaît nettement sur les deux jauges. On a ainsi relevé entre 36 et 80 km, une modulation de la pression de surface, avec, entre les deux jauges, un déphasage de $\pi$. Sur la figure, on a montré cette modulation en fonction du temps, ainsi que les résultats transmis par le L. R. B. A. des essais en soufflerie faits à Vernon sur un cône de *Véronique*. On voit qu'on peut faire abstraction du roulis en choisissant les points correspondants à $\varphi = 110°$ et pour lesquels on a un rapport de la pression de surface idéale $P_c$ (écoulement d'un gaz parfait non visqueux le long d'un cône de 10° de demi-angle au sommet) à la pression à l'infini $P_\infty$, approximativement égal à 2.

Mais les points expérimentaux $P_s$ ainsi relevés sont relatifs à une pression de surface réelle supérieure à la pression de surface idéale $P_c$; c'est ainsi que pour tenir compte de l'effet de la viscosité, les corrections ont été faites en fonction du paramètre hypersonique

$$\chi = \sqrt{C}\,\frac{M^3}{\sqrt{(\mathrm{Re})_x}},$$

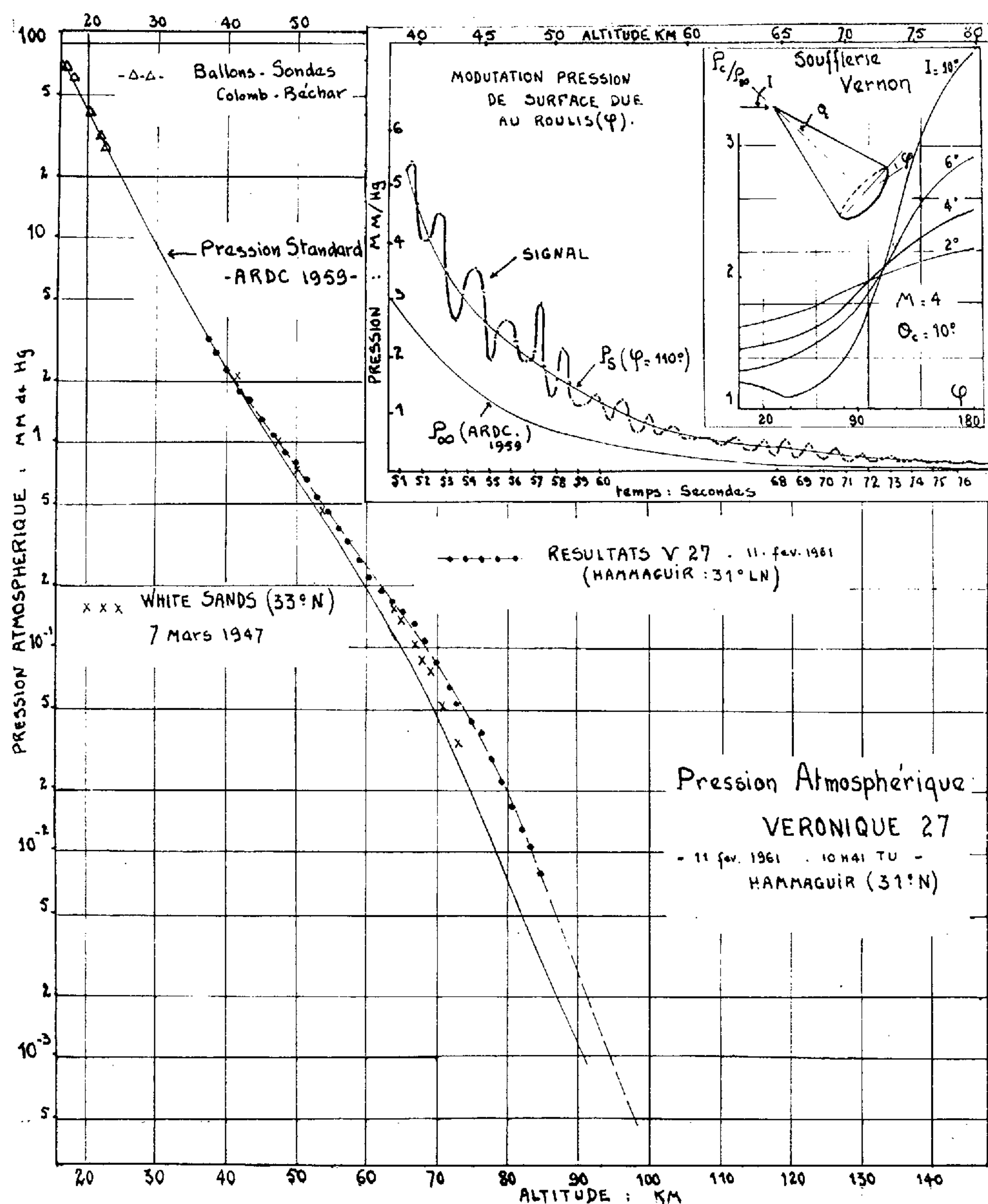
où le nombre de Reynolds $(\mathrm{Re})_x$ a été rapporté à l'abscisse $x$ de la jauge par rapport au nez de l'engin, et où C est le coefficient de viscosité de Chapman-Rubesin; les calculs ont montré que, dans notre cas, on pouvait prendre $\sqrt{C} = 0{,}75$.

En se référant à des mesures faites pour $M = 5,75$ et rapportées par L. Talbot ([3]), nous avons pris pour loi expérimentale de variation de $P_s$, avec $P_c$ :

$$\frac{P_s - P_c}{P_c} = \alpha\chi, \qquad \text{avec} \quad \alpha = 0,2.$$

La correction a été faite point par point; entre 60 et 80 km, elle passe de 10 à 50 %.

Notons qu'il a fallu tenir compte auparavant de la pression des gaz résiduels qui, vers les très basses pressions, n'est plus négligeable (10 à 30 μ); on l'a soustraite des valeurs de $P_s$.



Ayant ainsi obtenu les valeurs de $P_c$, pour en déduire les valeurs de la pression ambiante $P_\infty$, il faudra, comme on l'a indiqué, diviser $P_c$ par un facteur $q$ très peu différent de 2, mais variant légèrement avec l'angle d'attaque I. Or l'étude de l'attitude de l'engin a montré qu'entre la 50e et la 80e seconde, nous nous trouvions très exactement dans cette partie de la trajectoire où quelques secondes après la fin de combustion, l'axe de l'engin précessionne avec un angle de plus en plus grand jusqu'à atteindre son cône de précession régulière. Ceci a également été montré en étudiant la variation avec le temps de

$$\frac{\Delta P_s}{P_s}\frac{1}{v_1}=f(\mathrm{I}),$$

où $\Delta P_s$ est l'écart entre la valeur maximale du signal et sa valeur minimale pour chaque cycle et $P_s$ la valeur moyenne choisie, $v_1$ est la composante de la vitesse de l'engin perpendiculaire à l'orifice de la jauge. L'angle d'attaque variant, les valeurs du facteur $q$ oscillent entre 1,9 et 2,1.

Enfin, on devra ajouter à l'erreur due à l'étalonnage des manomètres et de la chaîne de télémesure et estimée comprise entre 3 et 6 %, les erreurs dues au temps de réponse des jauges (0,5 %), celles dues aux effets calorifiques (1 %) et celles dues à l'écoulement thermomoléculaire à travers la prise de pression de diamètre 10 mm (0,5 %). La température des parois des manomètres était relevée constamment en vol et aucune variation notable n'a été enregistrée ($\theta = 25^\circ$C).

La courbe donnant les valeurs de la pression ambiante calculée en fonction de l'altitude indique des pressions plus élevées que la pression standard ARDC et cela surtout entre 65 et 75 km. Notons cependant qu'étant donnée la latitude du lieu de tir (31°N), il était concevable de relever des pressions relativement fortes, comme l'avaient indiqué les premiers essais effectués à White Sands (33°N). Enfin une légère extrapolation de notre courbe donne pour 100 km une pression de 3 à $4.10^{-4}$ mm Hg, tout à fait conforme aux résultats récents.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) G. ISRAËL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1892.

(2) G. ISRAËL, M. KIVELIOVITCH et Mme A. VASSY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2317.

(3) L. TALBOT, *N. A. C. A.*, TN 4327, 1958 et NT 85 du Ministère de l'Air, Paris, 1959, p. 45.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Physique de l'Atmosphère.*)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Découverte d'un squelette d'enfant moustérien dans le gisement du Roc de Marsal, commune de Campagne-du-Bugue (Dordogne).* Note (*) de MM. **François Bordes** et **Jean Lafille**, présentée par M. Jean Piveteau.

Sur le territoire de la commune de Campagne-du-Bugue, en Dordogne, une petite falaise dite « le Roc de Marsal », domine de 130 m un vallon descendant vers la Vézère qui coule à 1800 m de là. Dans cette falaise, au point 492,75-289,25 de la carte au 1/50 000$^{e}$ de l'Institut National Géographique, s'ouvre une double entrée de grotte. La partie Est est entièrement recouverte par des blocs énormes provenant de l'effondrement du plafond, tandis que la partie Ouest forme une salle de 5,50 m d'ouverture sur 9 m de profondeur.

Un sondage entrepris à cet endroit en avril 1954 par J. Lafille a révélé la présence d'une industrie moustérienne en place. Le gisement a alors été carroyé et des repères marqués sur les parois. En 1954 et 1955 la fouille du carré L 17 permit de séparer 14 couches numérotées de I à XIV de bas en haut. Plus tard, la fouille des carrés M 17, L 16 et L 18 montra que la couche I n'était pas la roche mère. Les niveaux inférieurs furent désignés, en allant vers le bas, par les lettres A, B, C.

Tandis que A et C paraissent stériles, en B quelques charbons et de très rares débris d'os révèlent une présence humaine. Par contre, les couches supérieures renferment une très abondante industrie lithique : Moustérien denticulé en I, II et III, Moustérien typique de IV à VII, Moustérien de type La Quina de VIII à XI. Ce dernier est recouvert par de gros blocs plus ou moins désagrégés. Au-dessus, la couche XIV a montré un très beau foyer, probablement néolithique, comme semble l'indiquer une moitié de fusaïole en terre cuite. Mais en M 17, dans la même couche XIV, il y avait un outil aurignacien : grattoir double sur lame courbe étranglée. Il est certain qu'il y a eu occupation, au moins partielle de la grotte, au Paléolithique supérieur, comme en témoigne également une lame de Chatelperron trouvée en surface. Cette partie du gisement a dû être presque entièrement vidée.

L'industrie recueillie, uniquement lithique, est actuellement étudiée par l'un de nous (F. B.). Elle semble se rapporter aux divers types de Moustérien indiqués plus haut, mais le petit nombre d'outils dans certains des niveaux ne permet pas de conclure tout à fait affirmativement. Il existe aussi quelques anomalies qui peuvent s'expliquer par la faible surface fouillée. La poursuite de la fouille sur une plus grande étendue permettra sans aucun doute une détermination définitive dans un proche avenir.

Le 15 août 1961, le gisement livra à M. Lafille des fragments d'os plats d'apparence humaine que M. Bouchud identifia comme tels. Le déga-

gement au pinceau des autres débris fit apparaître un crâne d'enfant et des os longs. L'inventeur prévint alors le Directeur de la Circonscription préhistorique, M. le Professeur Bordes, qui se rendit sur les lieux. M. le Professeur Movius, de l'Université de Harvard, qui fouillait alors à l'abri Pataud, aux Eyzies (Dordogne), vint à son tour et prêta aimablement trois de ses étudiants : MM. F. David, S. Natonek et E. Orville, pour relever le plan des os et aider l'inventeur à dégager le squelette.

Ce dernier se trouvait dans une fosse de 90 × 70 cm environ, creusée dans la couche I. Alors qu'il était enrobé d'une terre noirâtre, une couche jaune de calcaire gréseux décomposé recouvrait la fosse; une partie du crâne était engagée dans cette couche, d'une épaisseur moyenne de 6 à 7 cm vers le centre de la fosse. Il semble que ce seraient les Moustériens de la couche V qui auraient inhumé un des leurs.

Le squelette est celui d'une jeune enfant paraissant âgé de 2 à 3 ans. Une main était à hauteur du crâne dont la face regarde le sol, tandis que le thorax repose sur le côté droit. Les deux fémurs, sur un même plan horizontal, forment avec la colonne vertébrale, un angle de 135° s'ouvrant vers l'arrière; tibia et péroné sont à angle droit, vers l'arrière également, avec les fémurs. Peut-être la pression des couches, s'ajoutant au fond incliné de la fosse, explique-t-elle en partie cette étrange position. Il est à signaler que des inconnus ont profité d'une absence de l'inventeur pour faire disparaître une partie de la colonne vertébrale, une omoplate et des côtes.

De nombreux silex moustériens et des débris d'animaux, parmi lesquels des dents de renne et de cheval, se trouvaient dans la fosse. Seuls un os long de renne et une mandibule d'hyène étaient intacts.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *La découverte de Conodontes et sa signification stratigraphique dans le Carbonifère du Bassin de Laval-Sablé (Est du Massif armoricain).* Note de Mme **Annik Pelhate**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les associations de Conodontes découvertes dans les récifs waulsortiens et dans les faciès qui les accompagnent sont celles qui ont été reconnues dans les formations du Viséen inférieur et du Viséen moyen de Belgique et d'Allemagne.

Les formations calcaires du Carbonifère inférieur dans la partie orientale du Massif armoricain, sont représentées par le « calcaire de Sablé » et le « calcaire de Laval ». Le calcaire de Sablé est un calcaire gris lité d'âge viséen inférieur ([1]). Le calcaire de Laval se présente sous différents faciès; un calcaire massif à veines bleues ou noires dont la trame est formée par des touffes de Fenestellidés [([2]), p. 55] et semblable au Waulsortien de Belgique. Ce calcaire récifal est typique dans les carrières de Saint-Pierre-la-Cour (24 km Ouest - Nord-Ouest de Laval) à Bouère (34 km Sud-Est de Laval) et était autrefois visible à Quenon (à 4 km de Saint-Germain-sur-Ille (Ille-et-Vilaine), extrémité occidentale du bassin de Laval). Il est associé, plus ou moins, à des « faciès d'accompagnement » [([2]), p. 57] : calcaires sapropéliens type « marbre noir » (Quenon) et calcaires crinoïdiques vert ou de type griotte, ces deux derniers étant seuls connus à Laval même et au Nord de la ville (Saut-Gauthier, en Changé), Une « poche à Brachiopodes du récif à Fenestelles » [([2]), p. 55] de Saint-Pierre-la-Cour (carrière de l'Euche) a livré la seule faune connue de ces récifs waulsortiens : elle date du Viséen inférieur. M. Milon a estimé que la sédimentation calcaire dans le bassin de Laval-Sablé s'est effectuée depuis le Viséen inférieur jusqu'au sommet du Viséen moyen. Tandis que les calcaires de Sablé sont très fossilifères, les divers faciès groupés sous le nom de calcaire de Laval ne renferment qu'exceptionnellement des fossiles ayant une signification stratigraphique (exemple de la carrière de l'Euche) et ne contiennent généralement que des Fenestellidés dans les récifs et de très nombreux articles de Crinoïdes dans les faciès d'accompagnement. La recherche des Conodontes a été systématiquement entreprise dans ces divers calcaires pour essayer d'établir des corrélations chronologiques.

J'ai ainsi découvert une riche faune de Conodontes dans quelques-uns des affleurements étudiés.

La liste des fossiles est la suivante :

1. *Laval* (route de Bretagne, à l'emplacement du chantier de construction d'une usine L. M. T.) :

— dans des calcaires schisteux griotte : *Gnathodus texanus* Roundy, *Gnathodus delicatus* Branson et Mehl, *Hindeodeola* Ulrich et Bassler sp., *Ozarkodina roundyi* Hass, *Ozarkodina delicatula* Stauffer et Plummer, *Tripodellus* Sannemann sp., *Euprioniodina* Bassler sp.;

— dans des calcaires gris vert crinoïdiques : *Gnathodus texanus* Roundy, *Gnathodus texanus* aff. *gyrtii* Hass, *Gnathodus semiglaber* Bischoff, *Gnathodus bilineatus bilineatus*

Roundy, *Prioniodina* Ulrich et Bassler sp., *Prioniodina cassilaris* Branson et Mehl, *Hindeodella* Ulrich et Bassler sp.

2. *Laval* (lieu-dit les Fourches), dans des calcaires gris vert crinoïdiques : *Gnathodus texanus* Roundy, *Gnathodus semiglaber* Bischoff, *Pseudopolygnathus triangulata pinnata* Voges, *Ozarkodina* Branson et Mehl sp.

3. *Le Saut-Gauthier* (en Changé, Mayenne), dans des calcaires schisteux griotte : *Gnathodus texanus* passant à *Gnathodus semiglaber* Bischoff, *Gnathodus texanus* Roundy, *Gnathodus semiglaber* Bischoff, *Gnathodus texanus* proche de *Gnathodus gyrtii* Hass, *Hindeodella* Ulrich et Bassler sp., *Hindeodella brevis* Branson et Mehl, *Ozarkodina* Branson et Mehl sp., *Ozarkodina delicatula* Stauffer et Plummer, *Ozarkodina roundyi* Hass.

4. *Quenon* (dans des calcaires schisteux griotte) : *Gnathodus texanus* passant à *Gnathodus semiglaber* Bischoff, *Gnathodus semiglaber* Bischoff.

5. *Saint-Pierre-la-Cour* (carrière de l'Euche : calcaire waulsortien) : *Gnathodus texanus* Roundyi.

6. *Bouère* (carrière de Boisjourdan : calcaire waulsortien) : *Gnathodus gyrtii* Hass, *Gnathodus commutatus commutatus* Branson et Mehl.

Il faut signaler la richesse en individus des faciès d'accompagnement par rapport à celle des calcaires waulsortiens.

Pour établir l'âge de ces différentes formations, j'ai comparé les associations observées à celles reconnues dans des niveaux datés par d'autres fossiles. M^me^ B. Serre et M. M. Lys (³) ont étudié des échantillons de Viséen inférieur et de Viséen supérieur de Belgique. M. A. Voges (⁴) et M. W. Ziegler (⁵) ont entrepris la recherche systématique des Conodontes dans les strates du Carbonifère inférieur d'Allemagne et ont nuancé les résultats en faisant intervenir le pourcentage des individus de chaque espèce.

La présence de *Pseudopolygnathus triangulata pinnata* Voges indique un âge viséen inférieur pour l'échantillon des Fourches en Laval. Les associations rencontrées dans les autres affleurements (Laval, route de Bretagne), Saut-Gauthier (Changé) Quenon (Ille-et-Vilaine) se placent, selon l'avis du Docteur W. Ziegler (Krefeld, Allemagne), à la limite des couches à *Pericyclus* et des couches à *Goniatites*, c'est-à-dire à la base du Viséen moyen.

Quant au gisement de Bouère, il doit appartenir au Viséen moyen, par suite de la présence de *Gnathodus gyrtii* Hass.

La découverte de cette microfaune permet donc de dater le cortège de roches crinoïdiques accompagnant les calcaires waulsortiens.

L'étude précise des Conodontes met en évidence la continuité de la sédimentation récifale pendant tout le Viséen inférieur et moyen et la succession dans le temps des récifs qui ne sont pas de même âge : celui de Bouère paraissant plus récent (Viséen moyen) que celui de Saint-Pierre-la-Cour (Viséen inférieur).

(¹) G. Delépine, *Ann. Soc. géol. Nord.*, t. 42, 1913, p. 27.
(²) Y. Milon, *Thèse*, 1928.
(³) B. Serre et M. Lys, *Intern. Geol. Cong. Copenhagen*, 1960, Part VI, p. 35-40.
(⁴) A. Voges, *Paläont. Z.*, 33, n° 4, novembre 1959, p. 266-314.
(⁵) P. Kronberg, A. Pilger, A. Scherp et W. Ziegler, *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 3, n° 1, décembre 1960, p. 146.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Rennes.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Rapport entre augmentation de poids sec et transpiration, en condition de sécheresse.* Note de M. **Marcel Robelin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On peut admettre en première approximation, pour les différentes intensités de sécheresse expérimentées, que l'augmentation de poids sec est proportionnelle à la transpiration.

Les relations entre le départ de vapeur d'eau et la production par unité de surface agraire ont été maintes fois discutées. Si l'on accorde en général à reconnaître l'existence d'une corrélation positive entre les deux variables (1), (2), (3), pour certains elle est extrêmement lâche (3).

Nous avons constaté (4) et depuis le fait s'est confirmé (5), qu'on pouvait admettre une relation linéaire entre la matière sèche produite et l'évapotranspiration réelle d'un couvert végétal, lorsque le « besoin maximal en eau » n'est pas satisfait. Cherchant à comparer les corrélations obtenues sous différentes conditions, nous les avons exprimées en prenant les variables en valeurs relatives rapportées à leur maximum; il apparaît ainsi que les pentes des différentes droites de régression sont d'autant plus fortes que la culture éprouvée couvre plus lentement et incomplètement le sol (*fig.* 1).

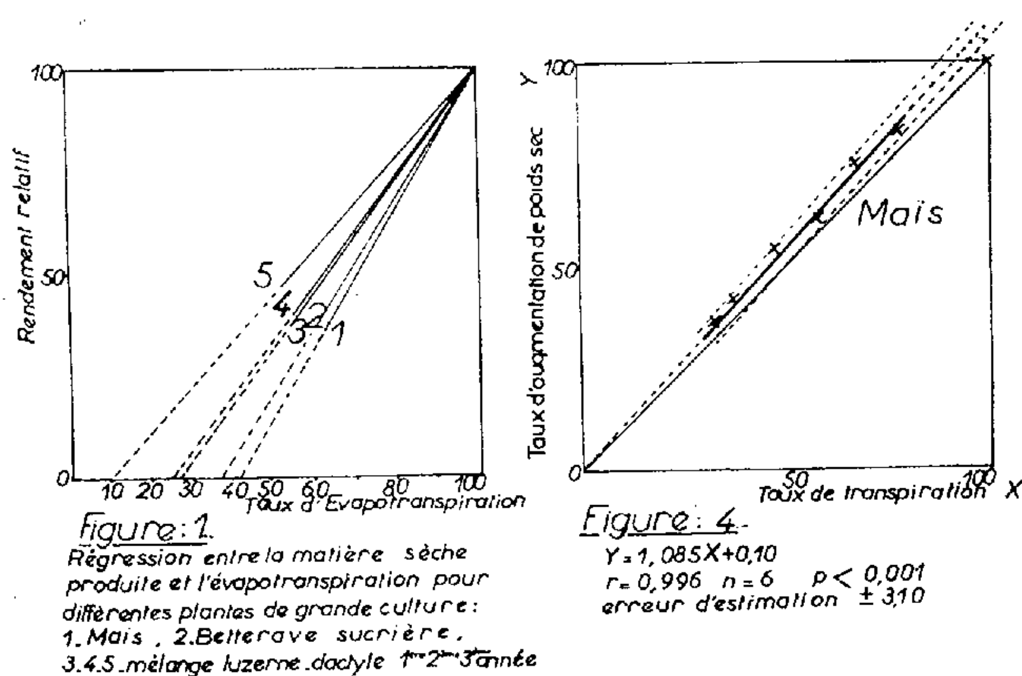



Figure : 1. Régression entre la matière sèche produite et l'évapotranspiration pour différentes plantes de grande culture : 1. Maïs, 2. Betterave sucrière, 3.4.5. mélange luzerne-dactyle 1re 2e 3e année

Figure : 4. $Y = 1,085X + 0,10$ ; $r = 0,996$ ; $n = 6$ ; $p < 0,001$ ; erreur d'estimation $\pm 3,10$

Assimilant l'abscisse à l'origine à une « consommation inefficace », en rapport avec l'eau perdue par évaporation directe, nous avons pensé qu'elle devait tendre vers zéro lorsque le départ d'eau était limité à la transpiration et que les relations entre la matière sèche produite et la transpiration devaient tendre vers des relations de proportionnalité.

Cette Note relate un essai de vérification de notre hypothèse.

*Méthode.* — Deux expériences similaires furent conduites, l'une sur un hybride simple de Maïs, l'autre sur une variété sélectionnée de Tournesol. Il s'agit de culture en pot, sous abri mobile, l'évaporation directe du sol étant limitée par un film de polyéthylène

enveloppant toute la masse de terre et l'irrigation effectuée par un tube s'enfonçant en spirale dans le sol. Un lot témoin (répétitions : 8 Maïs, 6 Tournesols) est suffisamment alimenté en eau pour que la transpiration ne soit à aucun moment limitée par les disponibilités. Des lots d'égale importance sont irrigués de telle sorte que leur transpiration soit une fraction de la transpiration des témoins. Les traitements théoriques s'échelonnaient de 88 à 25 % de la consommation d'eau témoin pour le Maïs et de 75 à 25 % pour le Tournesol; en fait les taux de transpiration obtenus s'étalent respectivement de 83 à 30 % et de 72 à 24 %. Chaque taux de transpiration caractérise l'intensité de la sécheresse dans les différents lots.

Les traitements sont appliqués pendant 26 jours (10[e] feuille à l'épiaison mâle) sur le Maïs et pendant 20 jours (diamètre du capitule passant de 15 à 80 mm) sur le Tournesol.

*Résultats.* — Nous vérifions (*fig.* 2), pour les deux espèces, l'existence d'une régression linéaire excellente entre accroissement de poids sec et transpiration. La dispersion relativement plus forte observée pour le Tournesol s'explique par le manque d'homogénéité génétique du matériel végétal utilisé.

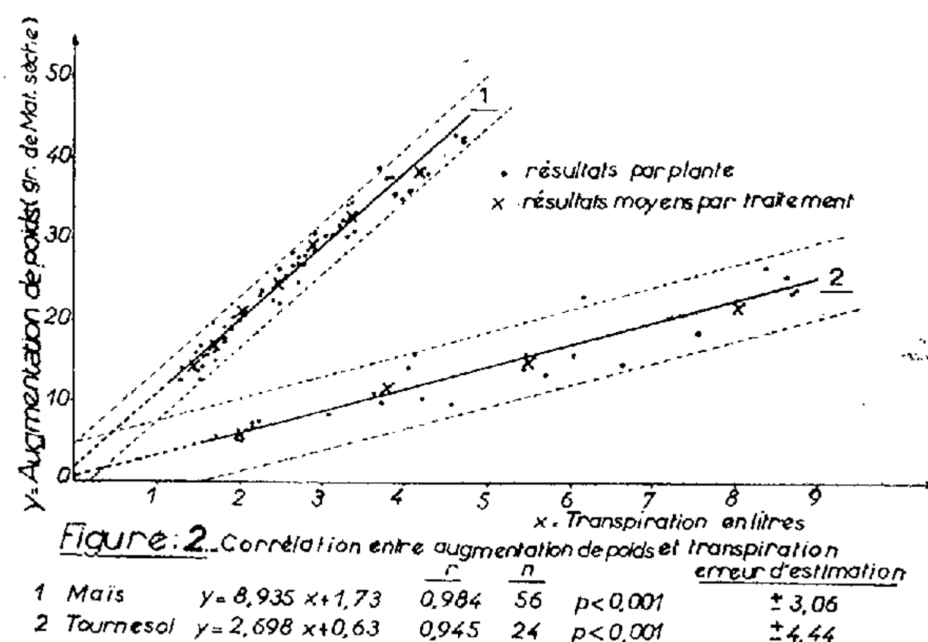



Figure : 2. Corrélation entre augmentation de poids et transpiration

| | | | r | n | | erreur d'estimation |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Maïs | $y = 8,935\,x + 1,73$ | 0,984 | 56 | $p < 0,001$ | $\pm 3,06$ |
| 2 | Tournesol | $y = 2,698\,x + 0,63$ | 0,945 | 24 | $p < 0,001$ | $\pm 4,44$ |

Dans les deux cas la droite de régression passe très près de l'origine, l'ordonnée en ce point n'étant d'ailleurs pas significativement différente de zéro. L'erreur commise sur l'appréciation de la matière sèche au départ représente une large part de l'erreur d'estimation de ces régressions.

L'expression de ces résultats en valeur relative (indice 100 pour la transpiration et l'accroissement maximaux) met en évidence la similitude de comportement des deux plantes éprouvées (*fig.* 3 *a* et *b*). Les régressions établies sur les résultats moyens par traitement ne sont pas significativement distinctes de la droite $Y = X$. Si nous admettons une erreur avoisinant 5 % de l'augmentation de poids sec maximal, nous constatons que le *taux d'accroissement de poids est égal au taux de transpiration.*

La sécheresse se manifestant de façon identique sur les deux variables, le mécanisme d'action valable pour l'une, à savoir la modification des surfaces d'échange pour la transpiration, est probablement celui qui régit l'autre en priorité. Les perturbations introduites sans doute dans la physiologie de la plante par la sécheresse sont négligeables, en ce qui concerne la photosynthèse par rapport à l'action purement physique des surfaces d'échange, sur l'absorption du $CO_2$.

Nous devons considérer cependant que les corrélations d'ensemble établies risquent d'estomper un comportement singulier. Ainsi, dans le cas du Maïs, la matière sèche obtenue pour la transpiration maximale est significativement inférieure à celle qu'on pourrait espérer en nous basant sur la corrélation établie entre les autres données (*fig.* 4). Au voisinage de la transpiration maximale, c'est-à-dire pour une possibilité d'absorption du $CO_2$ maximal, sont intervenus probablement des facteurs limitants secondaires, tels que l'insuffisance de l'intensité lumineuse efficace ou de la vitesse de migration des produits synthétisés.

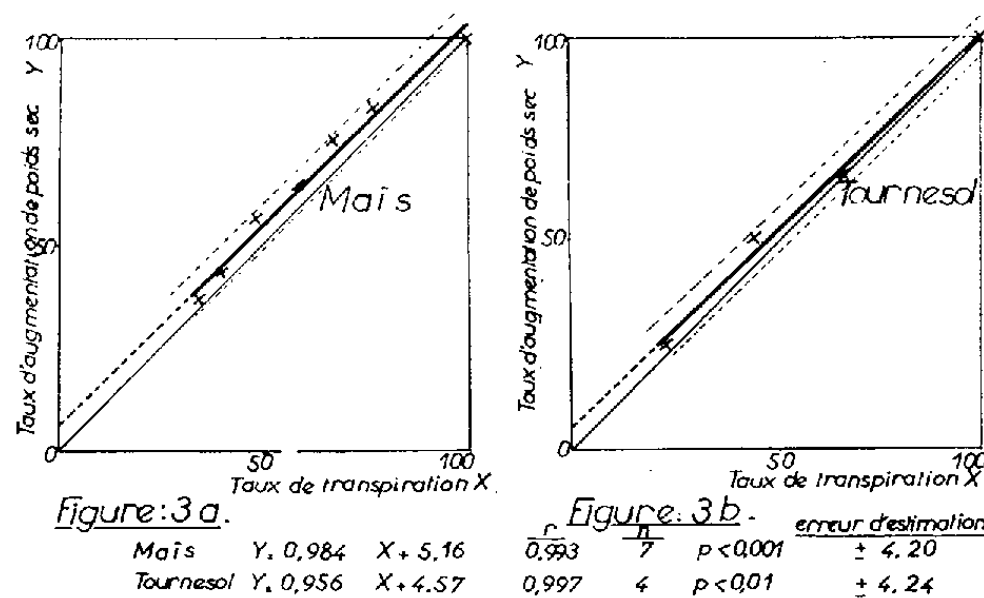



Figure : 3 a. Figure : 3 b.

| | | | r | n | | erreur d'estimation |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Maïs | Y = 0,984 | X + 5,16 | 0,993 | 7 | p < 0,001 | ± 4,20 |
| Tournesol | Y = 0,956 | X + 4,57 | 0,997 | 4 | p < 0,01 | ± 4,24 |

Ces résultats suggèrent que les divergences d'opinion exprimées sur les relations entre *évapotranspiration* réelle et rendement global sont peut-être imputables d'une part à la variation de l'*évaporation directe* selon différents rythmes d'irrigation expérimentés, d'autre part à la forte fluctuation de l'intensité de la sécheresse au cours du cycle complet de végétation.

(1) VAN DUIN et SCHOLTE UBING rapporté par W. C. VISSER, *Report of the Conference on Supplemental Irrigation*, Copenhagen, 1958, p. 54.
(2) J. F. POWER et all., *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 25, 1961, p. 207.
(3) S. A. TAYLOR, *U.N.E.S.C.O. Spain Symposium on Plant-water Relationships in Aride and Semi-arid Conditions*, 1951, note n° 40 (sous presse).
(4) M. ROBELIN et D. COLLIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1774.
(5) M. ROBELIN, *Annales Agronomiques*, 12 (1), 1961, p. 65-73.

(*Station d'Agronomie de Clermont, Domaine de Mon Désir, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des acides organiques dans le tubercule de topinambour* (Helianthus tuberosus *L.*) *au cours d'un cycle annuel. Comparaison avec le tubercule de pomme de terre.* Note (*) de M. **Eugène Jolivet** et Mme **Marie Zdenka Nicol**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans le tubercule en croissance, l'acide citrique prédomine. Au cours de la conservation hivernale, l'acide malique s'accumule. A la reprise de la végétation, la teneur en acide citrique diminue rapidement. Après l'utilisation des réserves, l'acide malique est l'acide principal, l'acide citrique ayant presque complètement disparu.

Dans une Note précédente, l'un de nous a indiqué les variations des acides organiques dans le tubercule de pomme de terre au cours de sa conservation hivernale et après plantation ([1]). Dans le but de savoir si l'évolution constatée se produit également dans le topinambour, des tubercules (variété blanc commun) ont été conservés pendant l'année dans le sol et prélevés à différentes époques pour analyses. Le matériel végétal a été fixé immédiatement dans l'alcool bouillant et les acides organiques déterminés par les techniques chromatographiques de partage sur gel de silice et d'échanges d'ions sur Dowex 1 × 10, 200-400 mesh ([1]).

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous où les acides et les acidités sont exprimés en milliéquivalents par kilogramme de matière fraîche. L'acidité totale est celle titrée après élimination des cations minéraux et des acides aminés sur colonnes de permutite 50 forme hydrogène. L'acidité organique représente la somme des divers acides organiques dosés.

1. L'acide citrique est l'acide prédominant dans les tubercules en croissance, où il constitue environ 55 % de l'acidité organique. Sa teneur diminue lentement pendant la conservation hivernale et très rapidement à la reprise de la végétation. L'acide citrique a presque totalement disparu lorsque les réserves ont été utilisées.

2. L'acide malique, qui dans les tubercules en croissance, a une concentration environ deux fois plus faible que celle en acide citrique, s'accumule au cours de la conservation hivernale. Cette hausse de l'acide malique n'étant pas compensée par une baisse équivalente de l'ensemble des autres acides, il en résulte une forte augmentation de l'acidité organique. Celle-ci décroît à nouveau au départ de la végétation, en raison d'une diminution de l'acide malique et de l'acide citrique. Quand les réserves sont épuisées, l'acide malique constitue 80 % de l'acidité organique.

3. La teneur en acide fumarique augmente également pendant la conservation hivernale et reste élevée après la plantation. Une telle concentration a été rarement signalée dans les végétaux supérieurs.

4. La teneur en acide succinique, plus faible que celle en acide fumarique s'élève aussi au cours de l'hiver, mais elle diminue au printemps.

5. Les acides isocitrique, aconitique (dosé sous forme trans), oxalique, malonique, glycérique ne sont décelés à doses très faibles qu'à certains des stades étudiés. La formation d'acide shikimique à certaines époques est à noter. Les variations de l'acide quinique sont irrégulières; sa teneur est minimale pendant l'hiver.

La nature de ces acides est différente de celle donnée par Golovin, etc. ([2]), lesquels signalent l'existence d'acide oxalique, d'acide tartrique et d'acide malonique. Par contre, la composition du prélèvement de fin avril se rapproche de celle trouvée par Duranton ([3]) dans un tubercule au stade du repos hivernal.

| Stades de prélèvement des tubercules | Matière sèche (en p. cent de M. F.) | Acidité totale | Acidité organique | Acide citrique | Acide malique | Acide fumarique | Acide succinique | Acide isocitrique | Acide aconitique | Acide oxalique | Acide malonique | Acide glycérique | Acide shikimique | Acide quinique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25/9/1961 tubercules jeunes de 25 g en croissance | 17,2 | 116 | 62 | 36 | 17 | 1,6 | 1 | 1,2 | 0,3 | traces | néant | néant | 1,3 | 3,7 |
| 13/11/1961 tubercules de 80 g en fin de croissance | 21,0 | 124 | 78 | 45 | 25 | 2,5 | 1,2 | néant | néant | néant | néant | néant | traces | 4,4 |
| 25/1/1961 tubercules en conservation hivernale | 19,0 | 199 | 134 | 35 | 88 | 5,8 | 2,5 | néant | néant | néant | néant | traces | 1,2 | 1,5 |
| 29/4/1961 tubercules au début de la reprise de végétation | 17,6 | 201 | 94 | 8,4 | 72 | 6,3 | 1,8 | néant | néant | néant | néant | 0,6 | néant | 5,2 |
| 7/6/1961 tubercules âgée en épuisement | 7,9 | 136 | 64 | 1 | 53 | 6,4 | 0,7 | néant | néant | néant | 0,2 | 0,2 | néant | 2,8 |

Si nous comparons l'évolution des acides organiques dans les tubercules de topinambour et de pomme de terre, nous constatons que les variations de l'acide citrique et de l'acide malique sont parallèles, d'une part enrichissement des tubercules en acide citrique pendant sa croissance, disparition de cet acide au cours de l'utilisation des réserves, d'autre part teneur en acide malique des jeunes tubercules plus faible que leur teneur en acide citrique, augmentation ultérieure de l'acide malique; mais, l'accumulation de l'acide malique est beaucoup plus précoce dans le tubercule de topinambour où elle a lieu pendant la conservation hivernale, alors que dans le tubercule de pomme de terre elle se produit après la plantation, on sait que les réserves glucidiques du tubercule de topinambour évoluent constamment pendant l'hiver ([4]) alors que celles de la pomme de terre s'hydrolysent surtout après la plantation. Dans le tubercule de pomme de terre épuisé, la diminution de la teneur en acide malique est concomitante d'une formation d'acide oxalique; au contraire dans les tubercules de topinambour après plantation, nous n'avons pu mettre en évidence, aux stades étudiés,

cette apparition tardive d'acide oxalique. Notons cependant l'existence d'acide malonique dans les tubercules des deux espèces végétales après la dégradation des réserves. Ceux-ci diffèrent par leurs teneurs en acide fumarique ; le tubercule âgé de topinambour en contient de grandes quantités, jusqu'à 10 % de l'acidité organique, environ 30 fois la concentration que nous avons trouvée dans le tubercule de pomme de terre.

Constatons l'existence, toutefois à des concentrations extrêmement faibles, des deux acides tricarboxyliques du cycle de Krebs : l'acide isocitrique et l'acide aconitique à une époque d'évolution anabolique (croissance du tubercule) alors qu'on ne les trouve plus après cette période. L'acide shikimique décelé dans les tubercules jeunes et en conservation disparaît au printemps. L'acide glycérique au contraire se forme au cours de la phase catabolique. Nous n'avons pu mettre en évidence l'existence de ces quatre acides dans le tubercule de pomme de terre sain au cours de son cycle annuel dans les conditions normales.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) E. JOLIVET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3208.

(2) P. V. GOLOVIN, I. R. ROMINSKII et A. S. SUSHKOVA, *Ukrain-Khim Zhur*, 21, 1955, p. 86; *Chemical Abstracts*, 8817 *b*, 1955.

(3) H. DURANTON, *Thèse*, Paris, 1959, p. 64.

(4) M. LEMOIGNE, *Annales Fermentations*, 7, 1942, p. 141.

(*Station centrale de Physiologie végétale,*
*Centre National des Recherches agronomiques, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Vieillissement des stolons épigés chez* Stachys silvatica *L. : renforcement du pouvoir autonome de croissance horizontale.* Note (*) de Mme **Évelyne Pfirsch**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Redressés par le jour court s'ils ont moins de 15 cm, les stolons étudiés lui deviennent insensibles quand ils sont plus longs. Très sensibles au froid (redressement vertical par exposition de 15 jours à + 5°), ces stolons, après neuf mois de culture en jour long, résistent à ce traitement et gardent la croissance horizontale. La propriété transmissible par bouture devient donc de plus en plus autonome.

Nous avons étudié précédemment (1) le comportement physiologique du jeune stolon épigé (moins de 15 cm de longueur) de *Stachys silvatica* L. Nous avons vu que la croissance horizontale après bouturage, caractéristique des stolons épigés, est interrompue par le jour court (J. C.) : celui-ci redresse les stolons, à condition toutefois d'être perçu (présence de feuilles). La croissance horizontale réalisée en jour long (J. L.) par suite de boutures clonales d'une même pointe, renouvelées pendant près de trois ans, fournit des longueurs considérables (plus de 8 m). Au cours de ce vieillissement le pouvoir de croissance horizontale devient de plus en plus résistant aux influences du milieu.

1. *Perte de la sensibilité au jour court.* — La croissance horizontale après bouture en J. C. a été observée pour tous les lots étudiés de stolons ayant dépassé 15 cm : sur un total de 526 stolons dont la longueur variait entre 18 et 60 cm, 58 ont péri par dessiccation, 4 se sont redressés, 464 ont poussé horizontalement (représentant donc 99 % des boutures ayant repris).

La propriété transmissible est donc devenue indépendante de la photopériode. Ceci confirme entièrement l'idée présentée antérieurement (1) d'un pouvoir autonome (et non d'une induction permanente par le J. L., comme le montraient déjà les expériences de défoliation).

*Stolons métamorphosés défoliés en jour long.*

| Age des stolons. | Stolons en expérience. | Croissance dressée. | Croissance horizontale. | Pertes par dessiccation. |
|---|---|---|---|---|
| 3 mois 1/2 ....... | 132 | 33 | 83 | 16 |
| 4 » .......... | 50 | 3 | 41 | 6 |
| 4 » 1/2 ....... | 43 | 2 | 33 | 8 |
| 5 » .......... | 50 | 1 | 41 | 8 |
| 6 » .......... | 68 | – | 56 | 12 |
| 8 » .......... | 26 | – | 23 | 3 |
| 10 » .......... | 15 | 1 | 12 | 2 |

2. *Perte de la sensibilité au jour long pour les stolons issus de métamorphose.* — Une évolution analogue se poursuit chez les stolons obtenus (2) par « métamorphose » (par transformation physiologique d'un stolon hypogé en épigé sous l'action de la lumière). Nous avons vu que de tels

stolons exigent au début la perception du J. L. pour réaliser la croissance horizontale. Après quelques mois de culture en pièce climatisée sous J. L., nous appliquons à ces stolons le test de photopériode.

Après trois mois et demi de culture en J. L., nous n'observons plus que 25 % de redressements, alors qu'après 4 mois déjà le stolon est libéré du besoin de J. L. (93 % des boutures ayant repris sont horizontales après défoliation). La croissance horizontale autonome se manifeste aussi en J. C., alors que nous y observions précédemment le redressement par absence de J. L.

Le stolon métamorphosé est donc à ce moment devenu semblable au stolon épigé.

3. *Perte graduelle de la sensibilité au froid.* — Dans la nature nous observons en automne (fin octobre-début novembre), l'arrêt de croissance et le passage à une sorte de rosette de feuilles de tous nos stolons en expérience : stolons en liaison avec la plante mère, stolons isolés par bouture et même stolons autonomes cultivés en plein air. Ce stade d'attente prépare le redressement qui aura lieu dès que les conditions de croissance seront favorables.

Nous avons alors envisagé une action des températures plus basses en cette saison et nous avons réalisé une série de boutures de stolons d'âge varié qui sont placées pendant 15 jours à + 5°. Après ce traitement les boutures sont cultivées en pièce climatisée sous J. L. où une croissance active reprend après une dizaine de jours.

*Stolons bouturés au froid.*

| Age des stolons. | Stolons en expérience. | Croissance dressée. | Croissance horizontale. | Pertes par dessiccation. |
|---|---|---|---|---|
| Jusqu'à 6 mois ..... | 274 | 190 | 13 | 71 |
| Plus de 9 » ..... | 183 | 7 | 143 | 33 |

L'influence de l'âge sur la réponse au froid est évidente : les stolons d'âge inférieur à six mois présentent une croissance dressée dans 93,6 % des cas de boutures ayant repris; les stolons de plus de neuf mois ont un comportement totalement opposé : croissance horizontale pour 95,3 % des boutures ayant repris.

On peut aussi envisager une action de la photopériode, en particulier pour les stolons jeunes; si l'on veut analyser cette influence, on décompose les données comme suit :

| Conditions expérimentales. | Age des stolons. | Stolons en expérience. | Croissance dressée. | Croissance horizontale. | Pertes par dessiccation. |
|---|---|---|---|---|---|
| Obscurité et froid | Jusqu'à 6 mois... | 184 | 127 | 9 | 48 |
| | Plus de 9 » ... | 78 | – | 67 | 11 |
| Jour court et froid | Jusqu'à 6 mois... | 38 | 30 | – | 8 |
| | Plus de 9 » ... | 37 | – | 30 | 7 |
| Jour long et froid | Jusqu'à 6 mois... | 52 | 33 | 4 | 15 |
| | Plus de 9 » ... | 68 | 7 | 46 | 15 |

Il n'apparaît pas d'influence de la photopériode, ce qui confirme l'idée démontrée plus haut.

Enfin, si l'on veut opposer les stolons épigés aux stolons issus de métamorphose, on vérifie que ce facteur ne joue pas de rôle :

| Age des stolons. | Nature des stolons. | Stolons en expérience. | Croissance dressée. | Croissance horizontale. | Pertes par dessiccation. |
|---|---|---|---|---|---|
| Jusqu'à 6 mois | Épigés | 218 | 149 | 8 | 61 |
| | Métamorphosés | 56 | 41 | 5 | 10 |
| Plus de 9 » | Épigés | 119 | 4 | 93 | 22 |
| | Métamorphosés | 64 | 3 | 50 | 11 |

*En conclusion*, nous attribuons aux stolons épigés une propriété transmissible, se manifestant par une croissance autonome; propriété se surajoutant à une action corrélative dans les premières phases du cycle de croissance, liée au début à certaines conditions externes (photopériode, température), puis s'en libérant progressivement avec l'âge de l'organe pour aboutir à une autonomie de plus en plus poussée.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 179.

(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2399.

(*Institut Botanique de Strasbourg.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur une nouvelle synthèse de la baïcaléine.*

Note (*) de MM. **Michel Jouanne** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Roger Heim.

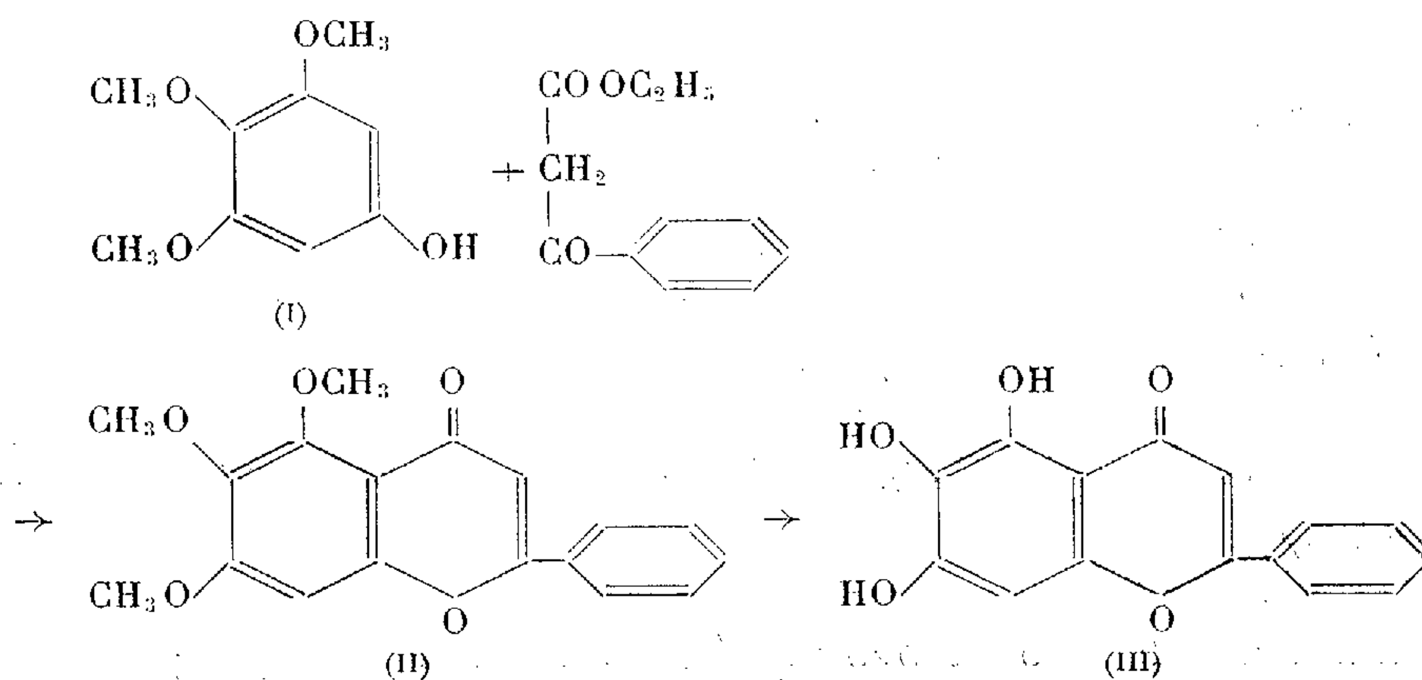
L'action du benzoylacétate d'éthyle sur l'antiarol (triméthoxy-3.4.5 phénol) à la température de 200° permet d'obtenir un composé qui, après déméthylation, conduit à la trihydroxy-5.6.7 flavone identique à la « baïcaléine » naturelle.

Le glucoside (baïcaloside) isolé des racines de *Scutellaria baïcalensis* ([1]), puis des feuilles de *Scutellaria columnæ* ([2]) aboutit, après hydrolyse, à de l'acide glycuronique ([3]) et à un aglycone, la baïcaléine, identique à la trihydroxy-5.6.7 flavone ([1]), ([4]). Ce composé est l'un des rares dérivés flavoniques dont la synthèse avait été réalisée au laboratoire avant sa découverte dans le règne végétal. C'est, en effet, Bargellini qui, le premier, a réussi son obtention *in vitro* selon la méthode classique de Kostanecki-Robinson, en partant de la tétraméthoxy-2.4.5.6 acétophénone ([5]), matière première qui a été utilisée plus récemment par d'autres auteurs dans le même but ([6]), ([7]), ([8]).

Des synthèses partielles, par dégradation de molécules hétérocycliques naturelles plus complexes, ont également été décrites ([9]), ([10]).

Sachant qu'il est possible maintenant d'accéder aux hydroxyflavones par simple condensation thermique d'un polyphénol avec un ester β-cétonique selon la méthode préconisée par l'un de nous en collaboration avec D. Pillon ([11]), nous avons pensé préparer la baïcaléine par action du benzoylacétate d'éthyle sur le tétrahydroxy-1.3.4.5 benzène en une seule étape. Mais la fragilité de ce polyphénol, très altérable, surtout à haute température, nous a fait abandonner ce projet.

L'antiarol (triméthoxy-3.4.5 phénol) (I), par contre, est une substance beaucoup plus stable, qui a pu être transformée en triméthoxy-5.6.7 flavone de la façon suivante :



La déméthylation de ce composé aboutit très aisément à une substance identique à la baïcaléine naturelle (III).

Notons pour terminer que cette nouvelle application de la « condensation thermique » est d'autant plus remarquable qu'elle est en contradiction avec les données établies [12]. En effet, jusqu'ici on avait considéré que seuls les phénols ayant au moins deux groupements OH libres sur le cycle aromatique étaient susceptibles d'aboutir à des flavones; l'emploi de monophénols, par contre, avait toujours conduit à des échecs. Il est vrai que Wheeler et coll. [13] avaient pu transformer le diméthoxy-2.4 phénol en dihydroxy-6.8 flavone grâce à la généralisation de notre méthode; mais les rendements dans ce cas étaient particulièrement faibles [15]. Les résultats encourageants que nous venons maintenant d'obtenir semblent indiquer que l'effet de plusieurs groupements méthoxylés sur la molécule phénolique peut compenser dans une certaine mesure l'absence d'un deuxième OH libre. Mais pour le moment les condensations partant de dérivés monophénoliques doivent être considérées comme des cas particuliers, et toute tentative de généralisation se heurte à des difficultés. C'est ainsi qu'il n'a pas été possible jusqu'ici de préparer la scutellaréine (tétrahydroxy-5.6.7.4′ flavone) par notre méthode, car la simple méthoxylation en para du benzoylacétate d'éthyle semble empêcher complètement sa réactivité avec l'antiarol. Peut-être faut-il imputer de tels échecs au fait que, dans ce domaine, chaque cas particulier nécessite la mise au point d'une technique différente. Des essais de l'un de nous [14] ont actuellement pour but de répondre à cette question.

Partie expérimentale. — *Triméthoxy*-5.6.7 *flavone* $C_{18}H_{16}O_5$. — Chauffer sous azote 1,84 g d'antiarol en présence de 3,5 ml de benzoylacétate d'éthyle de 160 à 200° pendant 10 h 45 mn, puis à 200-220° pendant 5 h 30 mn. Après refroidissement, l'excès d'ester β-cétonique est entraîné à la vapeur d'eau, puis le résidu est lavé plusieurs fois à la soude à 5 %, à l'eau et à l'alcool dilué (50 %). Les fractions insolubles dans la soude sont recristallisées dans l'alcool méthylique. F 162-164°. Rdt 0,37 g.

Analyse : calculé %, C 69,22; H 5,16; trouvé %, C 69,56; H 5,16.

Spectre ultraviolet : maximum à 215, 265 et 305 mμ; minimum à 230 et 280 mμ.

*Baïcaléine :* $C_{15}H_{10}O_5$. — 365 mg du produit précédent sont chauffés sous azote en présence de 3,65 g de chlorhydrate de pyridine sec à 180° pendant 2 h. Après refroidissement, le mélange solidifié est repris à l'eau, essoré, séché sous vide et purifié par sublimation sous 17 mm de mercure à 210°. F 262° (bloc Maquenne) après recristallisation dans l'acide acétique. Rdt avant sublimation, 321 mg.

Analyse : calculé %, C 66,67; H 3,73; trouvé %, C 66,70 et 66,72; H 4,01 et 3,90.

Spectre ultraviolet :

maximum à 215, 275 et 323 mμ (en solution alcoolique);

minimum à 239 et 301 mμ (en solution alcoolique);
maximum à 215, 270 et 370 mμ (en solution alcoolique alcaline);
minimum à 233 et 310 mμ (en solution alcoolique alcaline).

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) K. SHIBATA, S. IWATA et M. NAKAMURA, *Acta Phytochim.*, 1, 1923, p. 105-139.
(2) C. CHARAUX et J. RABATE, *J. Pharm. Chim.*, 1, (9), 1941, p. 404.
(3) K. SHIBATA et S. HATTORI, *Acta Phytochim.*, 5, 1930, p. 117-118.
(4) S. HATTORI, *Acta Phytochim.*, 5, 1931, p. 219-237.
(5) G. BARGELLINI, *Gazz. Chim. Ital.*, II, 49, 1919, p. 47-63.
(6) V. D. NAGESWARA SASTRI et T. R. SESHADRI, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 23 A, 1946, p. 262-272.
(7) A. OLIVIERO, G. B. MARINI BETTOLO et G. BARGELLINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 363-372.
(8) A. OLIVIERO et G. BARGELLINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 372-385.
(9) R. N. IYER et K. VENKATARAMAN, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 37 A, 1953, p. 629-642.
(10) A. SCHONBERG, N. BADRAU et N. A. STARKOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5390-5392.
(11) C. MENTZER et D. PILLON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 444.
(12) C. MENTZER, *Colloque international C. N. R. S. sur la Chimie des hétérocycles oxygénés*, Lyon, 1955, p. 207-219.
(13) J. E. GOWAN, S. P. MAC GIOLLA RIOGH, G. J. MAC MAHON, B. R. O'FARRELL, S. O. CLEIRIGH, E. M. PHILBIN et T. S. WHEELER, *Chem. and Ind.*, 1955, p. 1672-1673.
(14) M. JOUANNE, Recherches en cours en vue d'une Thèse d'Ingénieur-Docteur.
(15) Selon une Communication personnelle du Professeur Wheeler. Des données numériques à ce sujet ne figurent pas dans la publication des auteurs irlandais.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle.*)

PROTISTOLOGIE. — *L'exuviation chez* Hyalosphenia papilio (*Rhizopode Testacé*). Note (*) de M[lle] **Renée Charret**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'exuviation observée chez *Hyalosphenia papilio*, Rhizopode Testacé à loge homogène, est un phénomène au cours duquel le Thécamœbien élabore un nouveau test plus grand que l'ancien et s'y installe, après abandon de ce dernier, sans que le cytoplasme, ni le noyau ne subissent de modifications.

Au cours d'observations de nombreux individus d'une population de *Hyalosphenia papilio*, Thécamœbien sphagnicole, nous avons noté la présence de stades que nous avons tout d'abord interprétés comme étant ceux d'une division, et qui, en fait, se sont révélés être ceux d'une exuviation, processus que nous avons pu suivre en totalité, et dont voici la description.

A l'extérieur du test apparaît sortant par le pseudostome, une évagination importante en forme de massue, qui reste en continuité avec le corps de l'amibe. Du cytoplasme de celle-ci s'établit vers cette expansion, une circulation cytoplasmique intense, facile à suivre grâce au passage des Zoochlorelles, constantes chez cette espèce. En même temps, le rythme des vacuoles pulsatiles placées près des épipodes augmente de façon très sensible. Rapidement, cette masse cytoplasmique externe s'accroît, tandis que le cytoplasme du Thécamœbien initial diminue : ses épipodes s'allongent considérablement et le noyau apparaît au milieu d'un cytoplasme moins dense (*fig.* 1).

Ce cytoplasme se réduit : l'évagination grandit et prend rapidement la forme caractéristique de la loge spécifique, avec dans la partie postérieure, deux légères dépressions situées exactement à l'emplacement des pores trouvés habituellement sur la loge de ce Thécamœbien (*fig.* 2).

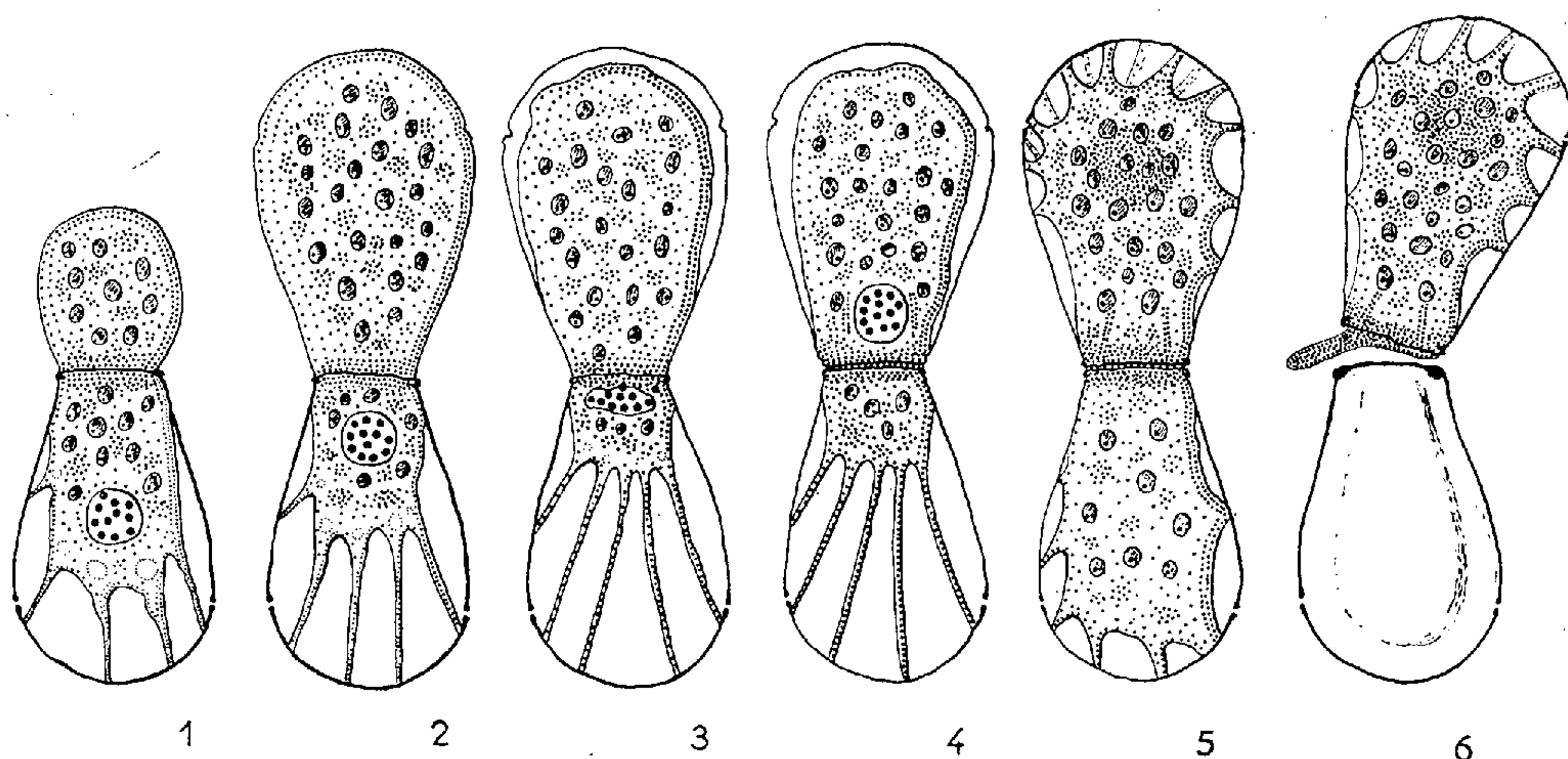
Nous constatons alors, dans cette masse cytoplasmique, une augmentation de la densité des inclusions de l'endoplasme, alors que l'ectoplasme y reste clair et élastique; les chlorelles sont localisées au centre de l'évagination. Le cytoplasme différencie alors sa surface en exsudant une membrane plus rigide; l'ectoplasme s'en décolle peu à peu laissant voir le nouveau test bien individualisé. En même temps, le noyau, dont les nucléoles sont bien visibles et qui est resté au sein d'un endoplasme très éclairci et appauvri en chlorelles, vient se placer très près du pseudostome. Il s'y allonge, et en quelques secondes, emporté par un courant cytoplasmique plus fort, passe dans le cytoplasme du nouveau test (*fig.* 3 et 4).

Dans cette deuxième loge, peu après le passage du noyau, le cytoplasme se rétracte de plus en plus et forme des épipodes, d'abord très courts, larges et assez différents de ceux qu'on observe chez un individu normal. Il s'établit alors, entre les portions de cytoplasme des deux loges, des échanges de matériel rendus visibles par le déplacement des chlorelles.

Les épipodes de la portion anucléée peuvent avoir presque totalement disparu et le cytoplasme occuper de nouveau tout l'ancien test (*fig.* 5).

Ces échanges se maintiennent pendant à peu près 1 h et aboutissent finalement au passage total de tout le cytoplasme de l'ancienne loge dans la nouvelle. Le premier test est alors abandonné et *Hyalosphenia papilio*, dans une loge plus grande, reprend sa vie normale avec émission de pseudopodes (*fig.* 6).

L'exuviation est terminée. La nouvelle loge d'une taille supérieure, est initialement moins colorée, moins rigide que l'ancienne : sa membrane n'a pas encore sa composition chimique définitive. Le noyau n'a subi aucune transformation, les nucléoles sont restés visibles pendant tout le cours du




Exuviation chez *Hyalosphenia papilio*, suivie *in vivo*, au contraste de phase.
Fig. 1. — Début de l'évagination cytoplasmique : 0 h.
Fig. 2. — L'évagination s'accroît, ébauche du nouveau test : 0 h, 10 mn.
Fig. 3. — Le noyau s'allonge, le cytoplasme se rétracte, le nouveau test est formé : 0 h, 40 mn.
Fig. 4. — Le noyau a émigré dans le deuxième individu, durée de la migration : 40 s.
Fig. 5. — Les échanges cytoplasmiques continuent, l'amibe anucléée occupe de nouveau tout son test : 1 h, 10 mn.
Fig. 6. — Les échanges cytoplasmiques se terminent avec le passage du cytoplasme dans le nouveau test. L'ancienne loge est abandonnée : 2 h.

phénomène. La seule modification nucléaire qui ait été perceptible est cet allongement réalisé au moment de son changement de loge. Il a été par la suite impossible de suivre ce noyau masqué à nouveau par les chlorelles au sein du cytoplasme.

Aucune phase d'enkystement n'a suivi le phénomène.

Récemment, D. Chardez ([1]) décrivant la « conjugaison » chez *Trinema enchelys* signale avoir remarqué un cas d' « exuviation » : un individu quitte sa loge et émigre dans une deuxième déjà occupée; il y a alors fusion des cytoplasmes des deux amibes. Il semble qu'il soit plus logique de réserver

le terme d'exuviation au phénomène qui conduit le Thécamœbien à édifier une nouvelle loge plus grande que l'ancienne, et à abandonner cette dernière, considérée comme l'« exuvie », sans que, au cours du phénomène, n'intervienne aucune modification cytoplasmique ou nucléaire. La durée des principales phases décrites est donnée sur notre schéma : la durée totale du phénomène atteignant 2 h du début de l'évagination à l'abandon total de l'exuvie. Dans les conditions de nos observations, le phénomène ne semble avoir aucun rapport avec des processus de division ou d'enkystement. Nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement sur ces divers points.

(*) Séance du 15 janvier 1962.
(1) *Bull. Inst. agron. et Stat. Rech. Gembloux*, 28, nº 3, 1960, p. 266-271.

(*Collège Scientifique Universitaire d'Amiens, Laboratoire de Biologie animale,* et *Station biologique de Besse-en-Chandesse, Puy-de-Dôme.*)

ENTOMOLOGIE. — *Comportement des chenilles de* Thaumetopœa pityocampa *Schiff, au cours des « processions de nymphose ».* Note (*) de M. **Guy Demolin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours des « processions de nymphose » de *Thaumetopœa pityocampa*, la continuité de la file est assurée par des stimulus tactiles entre les chenilles successives. Le comportement de la chenille guide obéit à une série de tactismes, dont l'importance relative varie en fonction de la maturité physiologique et du sexe.

Le trait le plus marquant du comportement des larves de *Thaumetopœa* et plus particulièrement de la Processionnaire du Pin : *Thaumetopœa pityocampa* Schiff est l'existence de déplacements collectifs en file ou « processions ». Ce phénomène connu depuis fort longtemps a été notamment étudié par Fabre [1]. Mais la plupart des observations réalisées dans ce domaine ont été effectuées pendant la période de croissance des chenilles, au cours de laquelle les déplacements des colonies correspondent à la recherche de l'aliment avec retour au nid.

Les déplacements observés à la fin de la vie larvaire ont une toute autre signification, ils se terminent par l'enfouissement des chenilles dans le sol où aura lieu le tissage du cocon et la formation de la chrysalide, nous les appellerons donc : « processions de nymphose ».

Des expériences réalisées dans les conditions de la nature, ainsi qu'au laboratoire, nous ont permis de mettre en évidence quelques caractéristiques du comportement des chenilles.

Soulignons tout d'abord que contrairement à l'opinion généralement admise, n'importe quelle chenille n'est pas apte à diriger une procession, l'examen systématique des chenilles de tête récoltées dans la nature au premier jour de leur déplacement, nous a montré qu'il s'agissait toujours d'individus destinés à donner des femelles. Si l'on retire un tel individu, il y a toujours arrêt de la colonne qui peut ensuite reprendre sa marche comme précédemment si l'individu n° 2 était également une femelle. Dans le cas où il s'agit d'un mâle, celui-ci se retourne vers l'arrière au contact des chenilles suivantes, et l'on observe un entassement momentané qui cessera lorsqu'une chenille femelle prendra de nouveau l'initiative d'un départ de la procession. Ce phénomène peut être rapproché de la différence de sensibilité phototactique des deux sexes, positive chez les larves femelles, négative chez les larves mâles; les processions, à leur début, se dirigent grossièrement dans la direction du Soleil ou d'une zone éclairée.

La continuité de la colonne n'est pas assurée par la présence d'un fil de soie comme dans les déplacements alimentaires, mais par le contact entre individus successifs [2], celui-ci est réalisé entre la tête et les poils insérés sur les trapézoïdaux de l'écusson anal, ou entre les poils des trapézoïdaux du 1$^{er}$ segment thoracique avec ceux du 9$^{e}$ segment abdominal.

Tous les mouvements des chenilles en procession sont sous la dépendance de perceptions tactiles et peuvent être provoqués expérimentalement à l'aide de très fines aiguilles. Si l'on coupe expérimentalement une procession en supprimant un individu, les mouvements de la chenille placée en avant de celui-ci provoquent l'arrêt de celle qui précède, et le processus gagne de proche en proche jusqu'à la chenille de tête, au bout d'un temps qui est fonction du numéro d'ordre de la larve retirée (si l'on supprime le 11e individu par exemple, il faut 8 s pour que la chenille de tête s'arrête). Le tronçon postérieur se comporte comme une procession dont on a enlevé l'individu de tête, tandis que le tronçon antérieur reste bloqué pendant un temps pouvant atteindre 2 mn.

Le déplacement en groupe peut se prolonger pendant plusieurs jours (jusqu'à 6 jours), et il se termine par l'enfouissement de la chenille de tête qui est imitée par l'ensemble de ses compagnes, le groupe tout entier pénètre dans le sol sur un espace réduit, et les cocons seront tissés au voisinage les uns des autres.

Au cours du déplacement, la chenille de tête est sensible aux stimulus stéréotropiques dus aux différentes structures de sol rencontrées, l'enfouissement final ne pouvant avoir lieu que dans un terrain relativement meuble. Si l'on étudie la rapidité de réaction d'une chenille rencontrant un sol favorable à l'enfouissement, on constate que celle-ci augmente avec le temps. Les distances parcourues avant enfouissement sur de la terre franche au cours d'une série d'expériences ont été de : 2,50 m au 2e jour de procession, 40 cm le 3e jour, et l'enfouissement a été immédiat le 5e jour (les chenilles étaient maintenues en procession continue entre les essais dans une boîte en matière plastique).

Il faut également noter que le premier enfouissement n'est pas toujours définitif et que les chenilles peuvent occuper plusieurs emplacements successifs avant de tisser leurs cocons.

On observe, corrélativement à la maturation physiologique des larves, dont les caractères restent à préciser, une modification considérable du comportement et un bouleversement de la valeur relative des différents tactismes. L'importance des « communications tactiles » d'individu à individu décroît, tandis que le thigmotactisme correspondant à la réceptivité de l'ensemble de récepteurs sensoriels périphériques prend une importance considérable.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) J. H. Fabre, *Souvenirs entomologiques*, 6e série, 1899, p. 298.

(2) M. Olombel, *C. R., Soc. Biol.*, 86, 1922, p. 1139-1140.

*(Institut National de la Recherche Agronomique, Station de Zoologie agricole et de Lutte biologique d'Antibes.)*

ANATOMIE COMPARÉE. — *Une forme particulière d'électroplaque chez les Mormyrides.* Note (*) de M. **Thomas Szabo**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons démontré ([1]) que les électroplaques pédiculées des Mormyrides ne diffèrent d'une espèce à l'autre qu'en ce qui concerne la forme du pédicule, la partie plaque étant toujours constituée de la même façon : une couche de tissu myofibrillaire enfermée entre deux couches électroplasmiques, l'une étant lisse, l'autre hérissée de papilles, dont l'anastomose forme le pédicule.

Bien que cette constatation se soit trouvée confirmée dans une cinquantaine d'espèces, l'examen histologique de l'organe électrique du *Gnathonemus numenius* (matériel obtenu grâce à l'obligeance de M. J.-P. Gosse, de Yangambi) vient de prouver que d'autres formes d'électroplaque existent dans cette famille de Poissons.

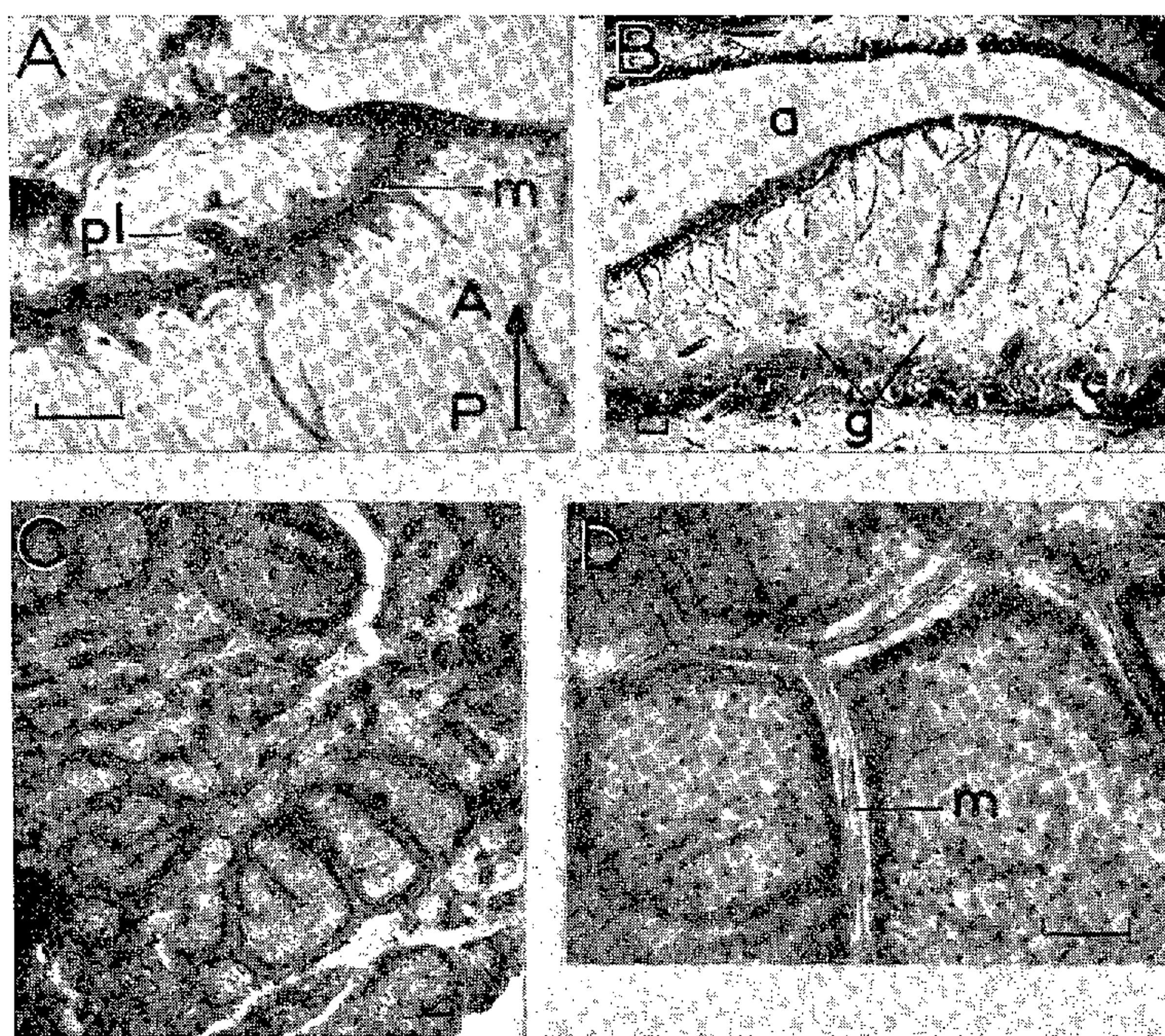



Fig. 1. — Coupes transversales d'électroplaques de *Gnathonemus numenius* montrant :

A. un pli (*p*) de la couche électroplasmique antérieure rempli de tissu myofibrillaire. *m*, couche myofibrillaire de l'électroplaque. Trait, 50 μ; col. Mallory;

B. les papilles effilées de la couche électroplasmique postérieure, pourvues de structures en forme de grappes (*g*). *c*, paroi conjonctive; *a*, espace produit par le détachement artificiel des couches électroplasmiques postérieure et antérieure; P - - A, orientation postéro-antérieur, pour A et B;

C. surface intérieure de la couche électroplasmique antérieure d'une électroplaque isolée.

D. idem, à plus fort grossissement. *m*, structure myofibrillaire des plis. Trait, 50 μ; Haem.-éos.

L'organe électrique chez un spécimen adulte (longueur totale : 505 mm) n'était constitué que de 57 plaques en série, bien que le nombre d'électroplaques pour le genre *Gnathonemus* soit autour de 155. Il est également exceptionnel pour ce genre que les plaques ne soient pas percées.

Les électroplaques sont bien constituées d'une couche myofibrillaire et de deux électroplasmiques, mais leur configuration est particulière. Notamment, la couche électroplasmique postérieure est porteuse de papilles frêles et longues, formant un réseau dense, uniforme, lequel ne montre nulle part un épaississement correspondant à une formation pédiculaire. En revanche certaines papilles très effilées sont pourvues de structures curieuses en forme de grappe (*fig.* 1 B).

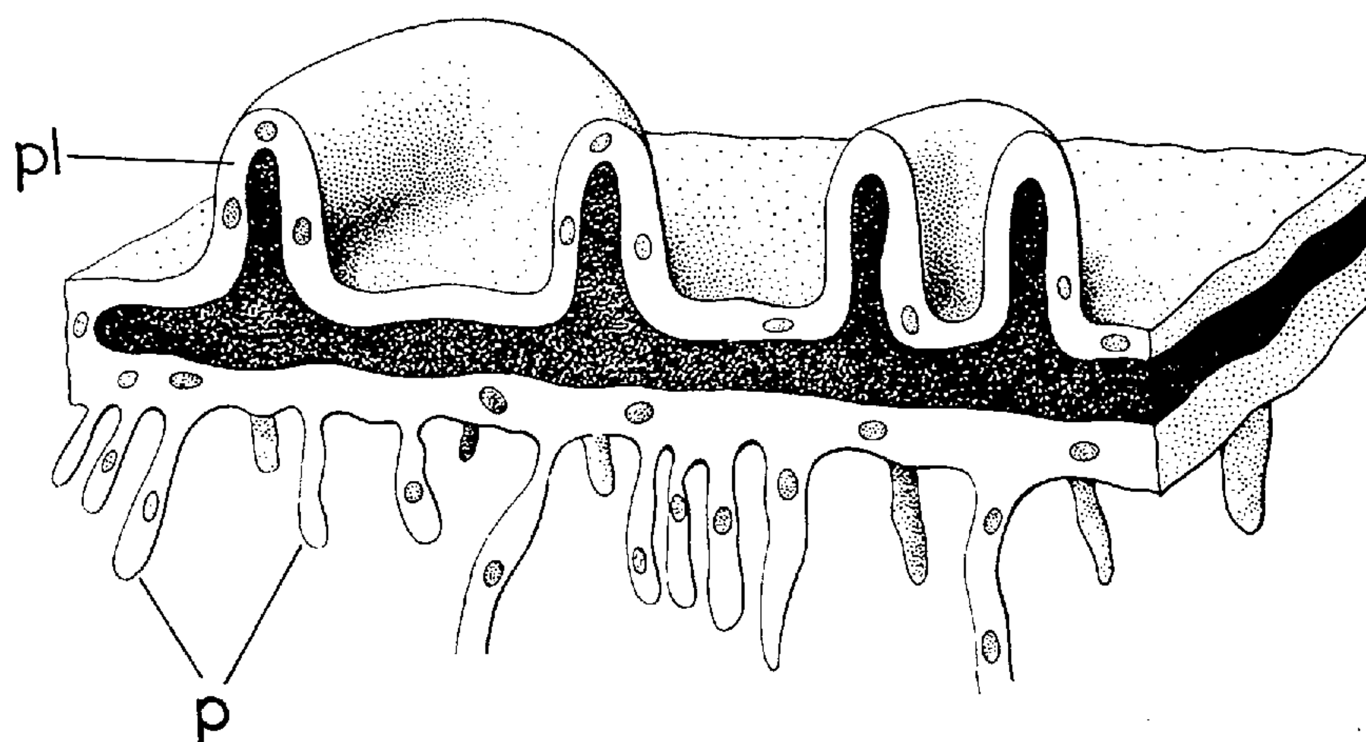



Fig. 2. — Reconstitution semi-schématique de l'électroplaque de *Gnathonemus numenius* *pl*, pli de la couche antérieure; *p*, papille; en noir, structure myofibrillaire. Orientation antéro-postérieure de haut en bas.

La couche électroplasmique antérieure n'est pas lisse comme habituellement pour ce genre de plaque, mais elle est plissée vers sa face antérieure : ces plis d'une profondeur appréciable, sont remplis de tissu myofibrillaire *m* (*fig.* 1, A et D) pourvu encore de ses noyaux sarcoplasmiques. Ces plis, de configuration circulaire et de taille plus ou moins importante, donnent un aspect particulier à l'électroplaque (*fig.* 2).

Autant qu'on puisse en juger sur ce matériel médiocrement conservé, où les jonctions nerf-électroplaque n'ont pas pu être identifiées, mais où le parcours des troncs nerveux a pu l'être, l'innervation est distribuée sur toute la surface postérieure de l'électroplaque. Nous pensons d'ailleurs que les grappes papillaires, mentionnées plus haut, représentent le siège des jonctions nerf-électroplaque.

*En résumé*, le *Gnathonemus numenius* se distingue, à l'intérieur de son genre, par des plaques peu nombreuses et non percées, et dans la famille des Mormyrides par la forme particulière de ses électroplaques.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) TH. SZABO, *Bioelectrogenesies, Procedings of the Symposium on comparative Bioelectrogenesis,* Elsevier Publishing Co, Rio de Janeiro, 1959.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse et d'Électrophysiologie du C. N. R. S., Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets du 1-thiosorbitol sur la mitose et sur le développement de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La mitose est réversiblement bloquée par une substance sulfhydrilée, le 1-thiosorbitol, dans les œufs de *Paracentrotus lividus* traités jusqu'à la métaphase. Des concentrations plus faibles de thiosorbitol inhibent le développement des larves sans modifier la détermination enbryonnaire.

Selon une hypothèse de Rapkine ([1]), au cours de la mitose, les protéines des fuseaux et des asters présentent des phénomènes de dénaturation réversible qui impliquent la participation de groupes SH et de liaisons S—S. Les résultats obtenus par Mazia ([2]), Mazia et Zimmerman ([3]) montrant qu'une substance sulfhydrilée, le mercaptoéthanol, bloque la division de l'œuf d'Oursin et désorganise l'appareil mitotique, appuient cette hypothèse. Dans cette Note nous examinerons les effets d'un dérivé sulfhydrilé du sorbitol, le 1-thiosorbitol, sur le développement de l'œuf de l'Oursin *Paracentrotus lividus*.

Le 1-thiosorbitol, $CH_2OH—(CHOH)_4—CH_2SH$, est un corps fortement réducteur, peu autooxydable. Il présente une réaction faiblement acide. Dans ces expériences on dissout directement le thiosorbitol dans l'eau de mer et l'on ajuste le pH à 8,1, correspondant au pH normal de l'eau de mer.

Des séries de contrôle sont faites avec des solutions de D-sorbitol aux concentrations 0,1, 0,05 et 0,02 M. Le D-sorbitol n'inhibe pas la segmentation. Dans ces cultures les gastrulas ont des parois plus épaisses et le volume des embryons est en conséquence inférieur à celui des gastrulas témoins. Un phénomène analogue a été observé par Hörstadius ([4]) en cultivant les œufs en présence de concentrations élevées de différents glucides. Dans les solutions de sorbitol les gastrulas poursuivent leur développement et forment des plutei plus petits que les témoins.

Dans une première série d'expériences, nous avons déterminé la concentration nécessaire pour bloquer la mitose. Les œufs sont mis 30 mn après la fécondation dans les solutions de thiosorbitol de concentrations croissantes. Ils sont examinés après 5 h de traitement.

| | Concentrations (M) | 0,1. | 0,075. | 0,05. | 0,035. | 0,025. | 0,020. | 0,01. | 0. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Observations après 5 h de traitement. | Non segmentés | 100 | 100 | 98 | 82 | 33 | 6 | 1 | 1 |
| | 2 blastomères | – | – | 1 | 17 | 28 | 11 | – | – |
| | 3 » | – | – | 1 | 1 | 13 | 13 | – | – |
| | 4 » | – | – | – | – | 6 | – | – | – |
| | Plus de 4 blastomères | – | – | – | – | 20 | 70 | 99 | 99 |

Ces observations montrent que, dans les conditions indiquées, la concentration nécessaire pour bloquer la mitose est de l'ordre de 0,05 M. Traités par le thiosorbitol à des concentrations inférieures à 0,05 M, les œufs poursuivent leur développement et atteignent un stade d'autant plus avancé que la concentration est plus faible. Avec 0,01 M, 6 à 8 % seulement des œufs forment des morulas avancées et de jeunes blastulas. Pratiquement tous les embryons atteignent le stade blastula avancée et éclosent dans les solutions 0,004 M. Même à la concentration 0,0002 M, la plus faible que nous ayons utilisée, le thiosorbitol agit sur le développement et les plutei obtenus ont une taille inférieure à celle des témoins. Le report des embryons dans l'eau de mer après traitement prolongé par le thiosorbitol (0,002 et 0,004 M) n'améliore que légèrement le développement des larves.

Nous avons également recherché si l'œuf présente au cours de la mitose des différences de sensibilité aux effets inhibiteurs du thiosorbitol. Chez les œufs de *Paracentrotus lividus* cultivés à la température de 19°,5, la métaphase de la première division cellulaire est atteinte vers la 55<sup>e</sup> minute. Les œufs fécondés, cultivés à 19°,5, sont traités à des intervalles de 10 mn par le thiosorbitol à la concentration 0,05 M.

| Temps du traitement par le thiosorbitol 0,05 M, après la fécondation (mn). | Stade de développement atteint après 4,30 h de traitement (%). | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Non segmentés. | Segmentation en 2 blastomères ébauchés. | 2 blastomères. | 4 blastomères. | Plus de 4 blastomères. |
| 30 | 100 | – | – | – | – |
| 40 | 100 | – | – | – | – |
| 50 | 100 | – | – | – | – |
| 60 | 24 | 11 | 63 | 2 | – |
| 70 | 4 | 21 | 75 | – | – |
| Témoins | 1 | – | – | – | 99 |

Ces observations indiquent que, dans ces conditions, le thiosorbitol bloque la mitose lorsque les œufs sont traités pendant une période s'étendant jusqu'à la métaphase. Au contraire, lorsque la mitose est suffisamment avancée, elle n'est plus arrêtée par le thiosorbitol. Celui-ci bloque alors la mitose suivante.

Afin d'examiner la réversibilité des effets du thiosorbitol, les œufs sont mis 30 mn après la fécondation dans une solution de thiosorbitol (0,05 M). Les œufs traités pendant 1 h puis reportés dans l'eau de mer normale y poursuivent leur développement avec un certain retard pour une partie d'entre eux. Une de ces cultures a donné 20 % de plutei identiques aux témoins, 27 % de plutei plus petits que les témoins et 53 % de larves prismatiques. Après 2 h de traitement par le thiosorbitol, les anomalies du développement sont importantes. Nous avons obtenu dans une de ces

cultures, 18 % de petits plutei, 35 % de larves prismatiques et 47 % de gastrulas et de blastulas atypiques riches en cellules mésenchymateuses.

Les effets du thiosorbitol sur la division de l'œuf de *Paracentrotus lividus* ressemblent à ceux observés par Mazia ([2]), Mazia et Zimmerman ([3]) avec le mercaptoéthanol chez les œufs de *Dendraster excentricus* et de *Strongylocentrotus purpuratus*. La concentration de thiosorbitol nécessaire pour bloquer la mitose est moins élevée que celle de mercaptoéthanol. Cette différence peut être due à l'hypertonicité des solutions de thiosorbitol et aussi au fait que les œufs utilisés dans ces expériences appartiennent à des espèces différentes.

Il est très important de constater que, comme avec le mercaptoéthanol, les œufs, jusqu'à la métaphase, sont sensibles aux effets inhibiteurs du thiosorbitol. Il est probable que le thiosorbitol exerce sur l'appareil mitotique le même effet de désorganisation que celui qui a été observé par Mazia et Zimmerman avec le mercaptoéthanol.

Contrastant avec les effets antimitotiques du thiosorbitol et du mercaptoéthanol, un autre dérivé sulfhydrilé, l'acide thiomalique, $COOH—CH_2—CHSH—COOH$, n'inhibe pas la mitose, même à la concentration 0,1 M. En outre, le thiosorbitol et le mercaptoéthanol ne modifient pas la détermination embryonnaire, tandis que l'acide thiomalique exerce des effets animalisants ([5]). Ces différences peuvent être attribuées au fait que l'acide thiomalique, substance fortement dissociée, ne pénètre pas à l'intérieur des cellules et que son action est limitée aux structures superficielles de l'œuf.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

([1]) L. Rapkine, *Ann. Physiol.*, 7, 1931, p. 382.
([2]) D. Mazia, *Exp. Cell. Res.*, 14, 1958, p. 486.
([3]) D. Mazia et A. M. Zimmerman, *Exp. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 138.
([4]) S. Hörstadius, *J. Exp. Zool.*, 142, 1959, p. 141.
([5]) R. Lallier, *Experientia*, 8, 1952, p. 271.

[*Station zoologique, Ville-Franche-sur-mer. (Alpes-Maritimes).*]

PHYSIOLOGIE. — *Alcool et régulation dypsique.* Note (*) de M. **Jacques Le Magnen**, présentée par M. Robert Courrier.

On attribue couramment à l'alcool éthylique un effet polydypsique. On sait qu'il a été bien démontré, sur l'Homme et sur le Chien [1], [2] que l'alcool, inhibant la décharge neurohypophysaire d'A. D. H., exerce un effet diurétique. Dans ce diabète insipide transitoire introduit par l'alcool, il est concevable *a priori* que la diurèse soit suivie, comme dans le D. I. expérimental, d'une phase polydypsique secondaire. Cependant, dans cette diurèse provoquée, il est paradoxal qu'une polydypsie primaire, c'est-à-dire contemporaine de l'action de l'alcool sur le système neurohypophysaire, puisse intervenir. En effet on sait que chez l'animal intact les divers facteurs (tels que la surcharge hydrique) qui bloquent les décharges d'ADH, et provoquent la diurèse, s'accompagnent d'une hypodypsie primaire, tandis que les facteurs inverses (tels que l'hypertonicité ou la diminution du volume extracellulaire), facteurs antidiurétiques, induisent parallèlement une polydypsie concomitante.

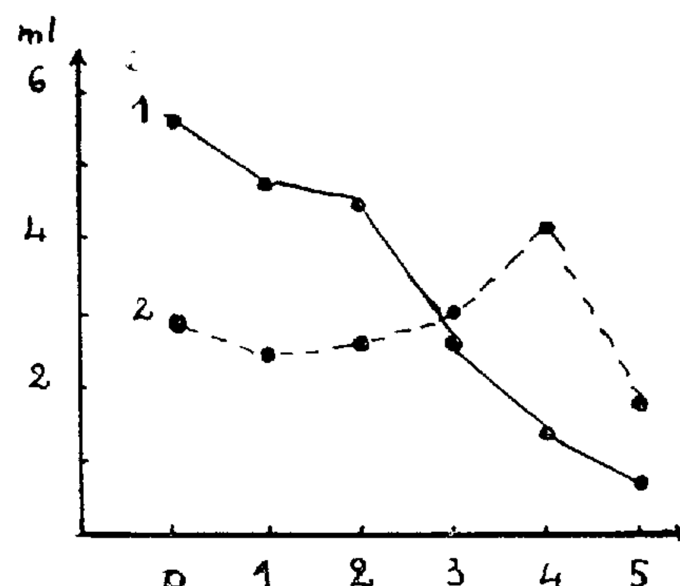
Sur la base de ces données, rendant peu vraisemblable l'activité polydypsique directe de l'alcool et dans le cadre d'une étude de l'éthylisme expérimentale chez le Rat blanc, nous avons cherché à contrôler l'effet des administrations orales d'alcool sur la prise hydrique ultérieure de l'animal.

*Expérience.* — A. Chaque lot de rats mâles adultes (250 g environ) logés en cages individuelles, est divisé en deux sous-groupes d'expérimentaux et de témoins. Dans un premier lot les « expérimentaux », sans privation hydrique préalable, reçoivent à 9 h par sondage stomacal 10 ml d'une solution contenant 0,5 g de ClNa et 1 g d'alcool. En privation hydrique depuis 18 h, les expérimentaux d'un deuxième lot reçoivent dans les mêmes conditions une solution de 4 ml d'alcool à 25 % (1 g). Les expérimentaux du troisième lot subissent le même traitement que les précédents en l'absence d'une privation préalable d'eau. Ceux du quatrième lot, en privation hydrique, reçoivent à 9 h 8 ml d'une solution contenant 0,8 g d'alcool. Dans tous les cas les témoins reçoivent les mêmes volumes de solution hypertonique ou d'eau pure contenues dans les solutions éthyliques administrées aux expérimentaux correspondants. Dans tous les cas également le sondage stomacal est suivi d'un contrôle de la prise hydrique spontanée de l'animal exercé sur deux phases successives : *a* de 9 h à 17 h; *b.* de 17 h à 9 h le lendemain. Cinq tests sont effectués toutes les 24 ou 48 h suivant les cas.

B. Douze rats mâles adultes, placés en cage de métabolisme, reçoivent à 9 h sans privation préalable, l'une des six solutions suivantes :

Par kilogramme de poids : 0, 8 g $H_2O$; 1, 8 g $H_2O$ + 0,5 g alcool; 2, 8 + 1 g; 3, 8 + 2 g; 4, 8 + 4 g; 5, 8 + 8 g alcool.

Chacune des solutions est donnée quatre fois suivant une séquence aléatoire. Après chaque sondage on contrôle la consommation d'eau *ad libitum* durant les 6 h suivantes et simultanément le débit urinaire.




*Résultats et discussion.* — On constate dans le tableau que, par rapport aux témoins, les sondages de solutions alcooliques provoquent dans les 8 h qui suivent une hypodypsie très marquée. Elle atteint suivant les conditions du test 50 à plus de 90 %. Après cette phase d'hypodypsie on assiste dans les 16 h suivantes à une polydypsie modérée ne dépassant pas les conditions optimales 40 %. Sur les 24 h l'absorption d'alcool laisse un déficit résiduel de prise hydrique de 15 à 20 %. Dans le tracé 1 on constate que l'hypodypsie primaire varie en fonction de la dose d'alcool administrée avec une décroissance continue et très abrupte de la réponse en fonction des doses croissantes. Parallèlement (tracé 2) l'effet diurétique est peu net sauf pour la dose de 4 g/kg où il devient significatif. A la dose supérieure de 8 g/kg le volume urinaire est au contraire réduit.

*Différences par rapport aux témoins des consommations d'eau après sondage d'alcools.*

| | *a.* | *b.* | *a + b.* |
|---|---|---|---|
| Lot 1 .......... | —82,5 % | +44 % | —19,5 % |
| « 2 .......... | —62 | +23 | —24 |
| « 3 .......... | —83 | +40,75 | —19,5 |
| « 4 .......... | —50 | +13,5 | —15 |

L'alcool éthylique, à la dose utilisée dans la première série de ces expériences, agit donc simultanément pour inhiber la réponse dypsique et les décharges neurohypophysaires, une polydypsie secondaire faible n'intervenant qu'ultérieurement. Ces faits suggèrent que le point d'action de l'alcool se situe à un niveau à partir duquel son activité peut se traduire par une même inhibition des effecteurs dypsiques et posthypophysaires. Ils semblent d'autre part instructifs en ce qui concerne la recherche des mécanismes d'acquisition et d'entretien de l'éthylisme chronique chez l'Homme. Le déficit résiduel, dû à la conjugaison de la diurèse aqueuse et de l'hypodypsie primaire, interviendrait chez l'alcoolique pour favoriser

une nouvelle consommation d'alcool qui à son tour et suivant le même processus viendrait aggraver l'état de déficit. Ce mécanisme qui rendrait compte de l'existence chez l'alcoolique du besoin constant de boire pourrait également rendre compte d'un processus parmi d'autres intervenant dans l'acquisition du « goût » préférentiel pour les boissons alcoolisées que constitue l'éthylisme. En effet, l'alcool, par son activité hypodypsique primaire, représente un stimulus de satiété dypsique plus efficace que l'eau. Il peut à ce titre constituer un agent de « renforcement » dans un mécanisme d'établissement conditionné de l'appétence, identique à celui qui intervient (comme nous l'avons montré par ailleurs) dans l'établissement des « appétibilités » alimentaires.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) M. G. EGGELTON, *J. Physiol.*, 101, 1942, p. 172-191.

(2) M. B. STRAUSS et col., *J. Clin. Invest.*, 29, 1950, p. 1053-1058.

(*Collège de France, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Dissociation entre excrétion et sécrétion de la corticostérone chez le Rat porteur d'une autogreffe surrénalienne.* Note (*) de M. **Bernard Koch**, M^me^ **Cécile Mialhe** et M. **Fred Stutinsky**, présentée par M. Robert Courrier (1).

Chez le Rat porteur d'une autogreffe de surrénale, le « stress » permet de dissocier synthèse et excrétion de la corticostérone.

Dans un travail antérieur (2), nous avons montré que la réponse surrénalienne aux agressions systémique et neurotrope était diminuée chez le Rat surrénalectomisé, porteur d'une autogreffe surrénalienne. Dans ces expériences, nous avions utilisé le test de la chute de l'acide ascorbique. Or celui-ci ne renseigne qu'imparfaitement sur les processus surrénaliens. Nous avons donc repris l'étude de la réponse à l'agression chez l'animal normal et chez l'animal porteur d'une autogreffe surrénalienne, en mesurant la corticostérone plasmatique et surrénalienne selon la technique de Guillemin et coll. (3).

*Matériel et méthodes.* — Nous avons utilisé 55 rats mâles de 200 $\pm$ 20 g. Vingt-huit d'entre eux sont surrénalectomisés et une des surrénales, coupée en deux, est greffée sous la capsule rénale. Pendant les huit premiers jours, les rats opérés reçoivent comme boisson, une solution de NaCl à 9 °/₀₀, puis de l'eau ordinaire. Les animaux, répartis en quatre lots, sont sacrifiés le 30^e^ jour :

1° Rats normaux témoins.

2° Rats normaux recevant 15 mn avant le sacrifice une injection intrapéritonéale de 1 mg pour 100 g de bichlorhydrate d'histamine.

3° Rats greffés témoins.

4° Rats greffés recevant, 15 mn avant le sacrifice, une injection intrapéritonéale de 1 mg pour 100 g de bichlorhydrate d'histamine. Tous les animaux, habitués à être manipulés tous les jours sont mis dans des cages individuelles la veille de l'expérience. Après décapitation des animaux, le sang est recueilli dans des béchers siliconés et héparinisés. Le dosage de la corticostérone est effectué sur 0,5 ml de plasma. Les surrénales, prélevées rapidement, sont pesées et broyées avec un peu de sable dans un mélange de sérum physiologique (4 ml) et d'éthanol distillé (1 ml); la corticostérone est dosée sur 2 ml d'extrait.

*Résultats.* — Le tableau I résume nos résultats.

Le tableau montre que, dans les conditions de base, la concentration de la corticostérone plasmatique est la même chez le rat normal et chez le rat porteur d'une autogreffe surrénalienne; dans les mêmes conditions la concentration de la corticostérone dans la surrénale est plus élevée chez le rat porteur d'une autogreffe surrénalienne que chez le rat normal.

Après le « stress », le taux de la corticostérone plasmatique est environ trois fois plus important chez le rat normal que chez le rat greffé, alors que la concentration de l'hormone dans le tissu surrénalien greffé est environ trois fois plus forte que dans le tissu surrénalien normal.

TABLEAU I.

| | | | Corticostérone. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Poids | | Surrénale. | |
| Lot. | Nombre d'animaux. | des surrénales (mg). | µg/100 ml plasma. | µg/g. | µg/animal. |
| 1 .......... | 13 | 31,3 ± 1,0 (*) | 6,7 ± 0,7 | 6,7 ± 0,7 | 0,17 ± 0,02 |
| 2 .......... | 14 | 26,4 ± 0,9 | 44,5 ± 2,6 | 47,2 ± 4,5 | 1,24 ± 0,12 |
| 3 (**) ....... | 14 | 10,7 ± 0,7 | 6,0 ± 0,3 | 32,8 ± 7,5 | 0,34 ± 0,08 |
| 4 .......... | 14 | 10,5 ± 1,0 | 17,7 ± 1,2 | 128 ± 12,3 | 1,34 ± 0,17 |

Pour chacune des valeurs de corticostérone plasmatique, nous avons soustrait la fluorescence de base, c'est-à-dire, la valeur trouvée dans le plasma de rat surrénalectomisé : 3 µg/100 ml de plasma.

(*) Erreur standard au moyen terme.

(**) Pour des raisons que nous ne pouvons expliquer pour le moment, le groupe 3 contient deux lots de surrénales qui se distinguent très nettement par leur teneur en corticostérone, l'un de six animaux avec 61,0 ± 3,7 µg/g. et l'autre de huit animaux avec 12,0 ± 0,4 µg/g.

*Discussion.* — En ce qui concerne la corticostérone plasmatique, nos résultats sont comparables à ceux de Hyde et Skelton ([4]) qui ont trouvé chez des animaux à surrénales *énucléées et régénérées* des taux d'hormone égaux à ceux de l'animal normal. Des observations analogues ont été faites par Fortier ([5]). Au niveau des surrénales, la teneur en corticostérone, dans les conditions de base, est également du même ordre que dans les expériences de Hyde et Skelton. Mais, au cours du « stress », la surrénale transplantée répond d'une manière tout à fait particulière; contrairement à la surrénale *énucléée régénérée*, la surrénale greffée accumule la corticostérone à des concentrations extrêmement élevées, supérieures à celles de l'animal normal. Ceci contraste avec les valeurs comparables trouvées pour la corticostérone plasmatique après greffe ou énucléation de la surrénale.

Holzbauer ([6]) avait signalé le parallélisme des concentrations surrénalienne et plasmatique de la corticostérone dans différentes conditions. Nous confirmons ces résultats en ce qui concerne le rat normal; mais, dans le cas du rat greffé, tout se passe comme si l'excrétion des hormones corticosurrénaliennes était freinée; leur synthèse, au contraire, serait augmentée, si l'on considère leur concentration, ou inchangée, si l'on considère la quantité totale de stéroïdes synthétisée par animal.

*Conclusion.* — Nos résultats complètent ceux que nous avions obtenus avec le test de l'acide ascorbique. Par ailleurs, ils suggèrent l'existence d'une double régulation au niveau de la surrénale; d'une part, la synthèse des hormones corticosurrénaliennes, qui serait sous la dépendance de l'ACTH et, d'autre part, la libération de la corticostérone qui serait due

à un mécanisme local. Ce dernier serait perturbé dans le cas de la surrénale greffée. Ce trouble pourrait être dû à l'absence de la médullo-surrénale, à celle de l'innervation sympathique ou à l'insuffisance du système vasculaire néoformé ([7]).

(*) Séance du 15 janvier 1962.

([1]) Avec la collaboration technique de L. Mengus.

([2]) B. Koch, C. Mialhe et F. Stutinsky, *J. Physiol.*, 53, 1961, p. 386.

([3]) R. Guillemin et coll., *J. Lab. and Clin. Med.*, 53, 1959, p. 830.

([4]) P. M. Hyde et F. R. Skelton, *Endoc.*, 69, 1961, p. 250.

([5]) C. Fortier et J. de Groot, *Amer. J. Physiol.*, 196, 1959, p. 589.

([6]) M. Holzbauer, *J. Physiol.*, 139, 1957, p. 294.

([7]) Travail exécuté en partie avec l'aide du fond de développement de la Délégation générale à la Recherche scientifique, Convention n° 61-FR-152.

*(Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, 2, rue Boussingault, Strasbourg.)*

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches sur les modifications des cellules neuro-sécrétoires acidophiles de l'hypothalamus latéral du Cobaye au cours du cycle œstral.* Note (*) de MM. **Julien Barry** et **Jean Léonardelli**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours du cycle œstral, les cellules neurosécrétoires acidophiles de l'hypothalamus latéral du Cobaye présentent des variations de charge glandulaire qui suggèrent l'hypothèse de leur intervention dans le contrôle du rythme œstral et, plus particulièrement, de la fonction LH-préhypophysaire.

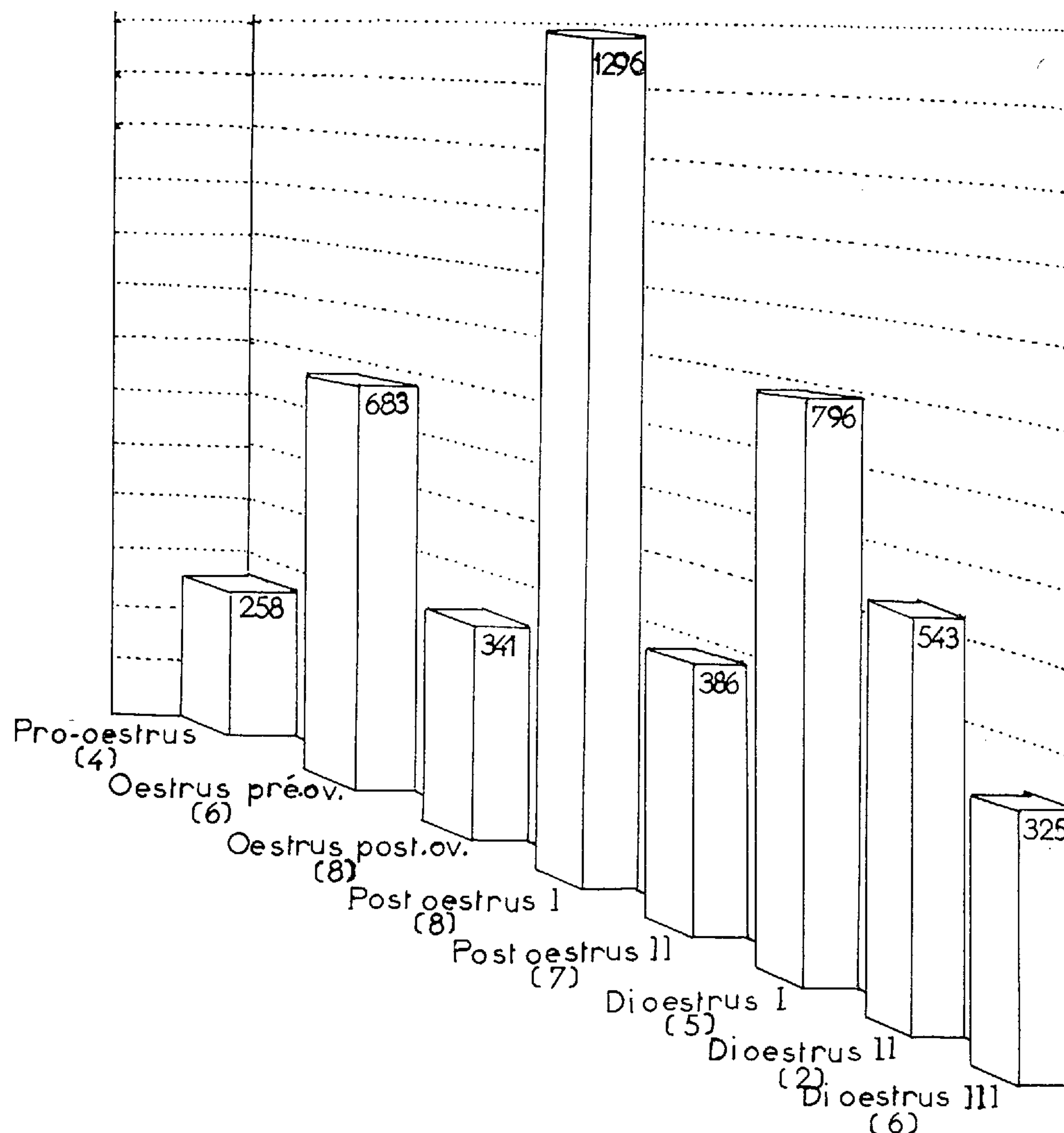
Dans l'aire hypothalamique latérale du Cobaye, et en particulier dans sa moitié dorsale, il existe des cellules nerveuses à granulations acidophiles, de morphologie neurosécrétoire typique ([1]). Ces cellules constituent un véritable noyau qui mérite d'être indivicualisé sous le nom de noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel ou NHLDI ([2]). Des cellules analogues, bien que beaucoup moins nombreuses, se rencontrent également chez la Taupe ([3]). Diverses observations nous ayant conduit à penser que ces éléments pouvaient peut-être intervenir dans le contrôle de la sécrétion gonadotrope préhypophysaire ([4]), ([5]), nous avons entrepris leur étude au cours du cycle œstral chez le Cobaye. Nos recherches, qui ont fait l'objet d'une Communication préliminaire partielle ([6]), portent actuellement sur 54 femelles adultes, dont les cycles avaient été préalablement vérifiés.

Le moment du cycle, lors du sacrifice de chaque animal, a été déterminé avec le plus de précision possible, par l'examen comparatif des frottis, de coupes sériées totales des deux ovaires, enfin de coupes de vagin, d'endocol et d'endomètre. Nous avons été ainsi amenés à proposer certaines subdivisions nouvelles de l'œstrus (6 phases) du post-œstrus (2 phases) et du diœstrus (3 phases). L'ovulation se produit généralement pendant les stades III et IV de l'œstrus, donc pendant la desquamation des couches kératinisées, rarement avant le début de cette desquamation et toujours avant sa fin ([7]).

Les cerveaux de nos animaux ont été fixés au mélange de Bouin-Hollande-sublimé selon Herlant, inclus à la paraffine, débités en coupes sériées de 10 $\mu$ et colorés par l'hématoxyline chromique-phloxine de Gomori. Sur chaque cerveau nous avons compté le nombre total de *coupes* de cellules neurosécrétoires acidophiles en état de charge granulaire et apprécié, qualitativement, les types cellulaires prédominants (en particulier les types I ou de début d'élaboration; les types II ou de charge glandulaire et les types III, présumés d'excrétion active). Sur l'ensemble des sujets étudiés nous avons dû éliminer huit animaux (notamment une ovarite kystique bilatérale; trois cycles anovulatoires et un cycle ovulatoire aprogestatif). Nos résultats peuvent se résumer brièvement comme suit (*cf.* graphique) : Durant

le pro-œstrus le nombre de coupes de cellules du NHLDI en état de charge granulaire est relativement faible (dans l'ordre : 189, 172, 13 et 660), soit une moyenne de 258.

Durant l'œstrus pré-ovulatoire on observe des nombres nettement plus élevés (dans l'ordre : 223, 1753, 769, 370, 481 et 503) soit une moyenne de 683.




Variations, au cours du cycle œstral, du nombre de coupes de cellules du NHLDI en état de charge neurosécrétoire.

Le nombre d'animaux utilisés pour le calcul des moyennes indiquées en ordonnées est variable selon les phases : 4 pour le prœstrus; 6 pour l'œstrus pré-ovulatoire; 8 pour l'œstrus post-ovulatoire; 8 pour le post-œstrus I; 7 pour le post-œstrus II; 5 pour le diœstrus I; 2 pour le diœstrus II et 6 pour le diœstrus III.

Pendant l'œstrus post-ovulatoire on note une diminution assez marquée (dans l'ordre : 174, 231, 192, 379, 96, 495 et 133), à l'exception d'un seul animal (1033), la moyenne s'établissant à 341.

Lors du post-œstrus I (phase de début de transformation progestative des ovisacs rompus) on assiste à une *augmentation spectaculaire* du nombre des coupes de cellules en état de charge glandulaire (dans l'ordre : 1023, 1052, 1848, 2160, 1095, 959, 830 et 1001), soit une moyenne de 1296. Chez celui de nos animaux présentant le chiffre maximal (2160) nous avons noté, en plus de deux corps progestatifs récents, un pseudo-corps jaune résultant de la lutéinisation de la granulosa d'un follicule non rompu.

Durant le post-œstrus II (phase de lutéinisation maximale) on observe une diminution très nette (319, 74, 847, 440, 366, 474 et 187), soit une moyenne de 386.

Pendant le diœstrus I on observe une augmentation assez nette (1404, 304, 414, 585 et 1278) avec une moyenne de 796.

Lors du diœstrus II, bien que nous n'ayions observé que deux animaux, les chiffres semblent se maintenir sensiblement (414 et 931).

Durant le diœstrus III enfin on observe une diminution assez nette (270, 11, 368, 508, 783 et 11), soit une moyenne de 325.

Qualitativement la proportion des divers types cellulaires suggère l'existence de trois phases de mise en charge (seconde moitié du proœstrus à l'extrême début de l'œstrus; fin de l'œstrus-post-œstrus I; début du diœstrus). Ces phases paraissent chevaucher partiellement avec des phases d'excrétion occupant principalement l'œstrus, le post-œstrus et le milieu du diœstrus.

Les données précédentes, que nous nous proposons de compléter jusqu'à la centaine d'animaux, suggèrent que les cellules neuroglandulaires du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel du Cobaye pourraient élaborer un « facteur de régulation œstrale » intervenant dans le contrôle de la sécrétion folliculotrope préhypophysaire, en particulier de l'hormone d'induction ovulatoire et (ou) de LH.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

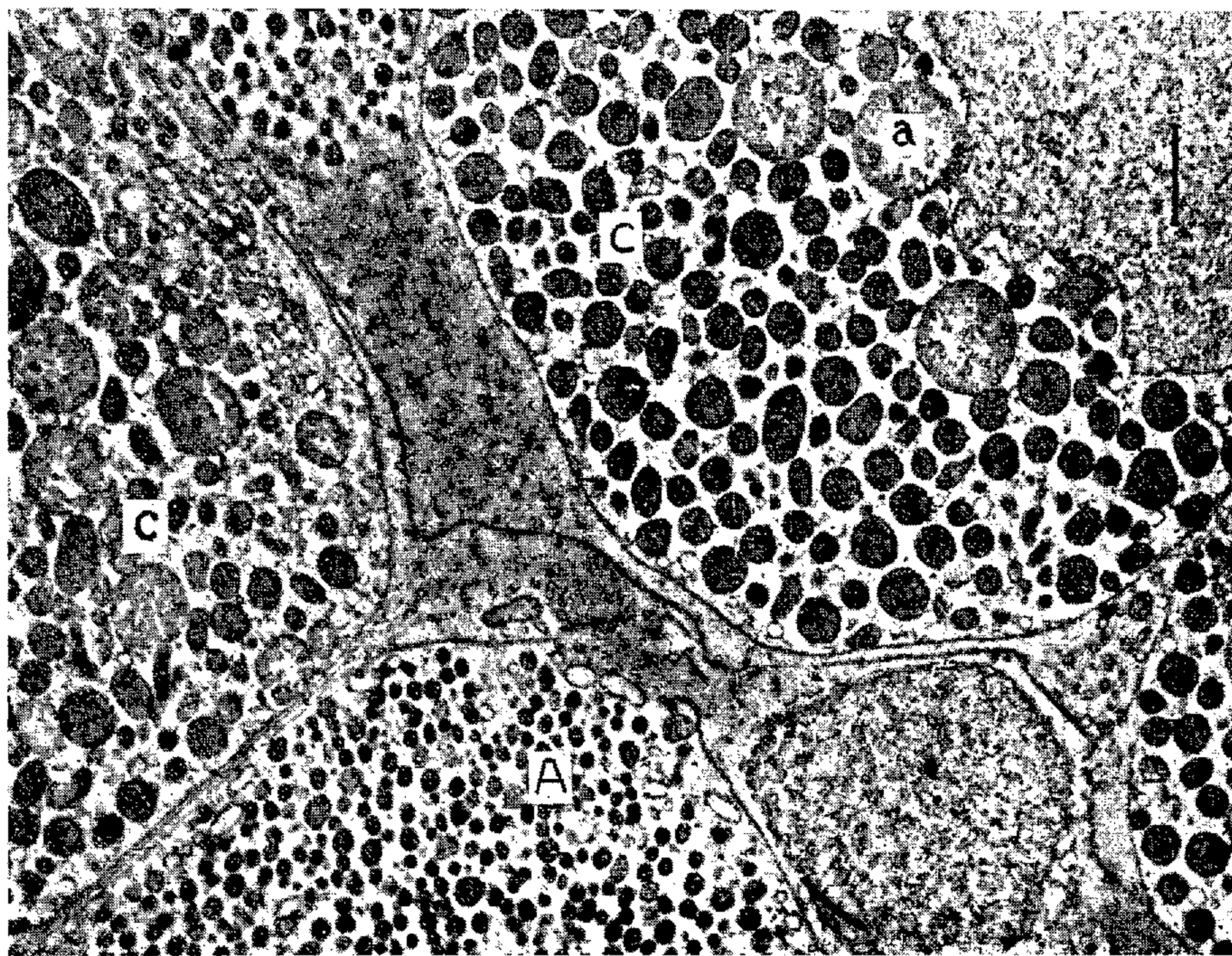
(1) J. Barry, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 133.
(2) J. Barry, *Bull Soc. Sc.*, Nancy, 15, 1956, p. 70.
(3) J. Barry, *Bull. Soc. Sc.*, Nancy, 15, 1956, p. 49.
(4) J. Barry, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1960, p. 1250.
(5) J. Barry, Cl. Bugnon, Chr. Girod, J. Leonardelli, S. Slimane-Taleb et J. F. Torre, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 735.
(6) J. Barry et J. Leonardelli, *C. R. Soc. Biol.*, séance de juillet 1961 (sous presse).
(7) J. Leonardelli, *Thèse Médecine*, Alger, n° 61, décembre 1961 (ronéotypée).

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie, Faculté de Médecine, Alger.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Ultrastructure d'un type cellulaire cyanophile du lobe antérieur de l'hypophyse de la Grenouille mâle* Rana temporaria *L.* Note (*) de Mme **Jeannine Doerr-Schott**, MM. **Ernest Follenius** et **Aimé Porte**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Étude descriptive et évolution des granules observées dans une catégorie de cellules cyanophiles. Détermination des propriétés histochimiques de ces structures.

Dans notre étude de l'ultrastructure des types cellulaires de l'antéhypophyse de la Grenouille, nous nous sommes intéressés en particulier aux cellules cyanophiles dont l'ultrastructure diffère sensiblement de celle des éléments homologues décrits chez les Mammifères. Notre description correspond à l'état des cellules à un moment qui se situe peu après l'émission des spermatozoïdes. Des variations de l'ultrastructure sont susceptibles de se produire au cours du cycle annuel.




C, cellules cyanophiles; A, cellule acidophile; *a*, granule en résorption (G × 16 500).

La cytologie de l'hypophyse des Batraciens Anoures a fait l'objet de nombreux travaux. Citons ceux de Zuber-Vogeli (1) (1953), Cordier (2)(1953), Ortmann (3) (1956), Dawson (4) (1957), Saxen L., Saxen E., Toivonen et Salimaki (5), (6) (1957), Guardabassa et Grosso (7) (1959).

L'ultrastructure des différents types cellulaires de l'hypophyse glandulaire a jusqu'à présent été étudiée chez les Mammifères par Rinehart et Farquhar [8] (1953-1954), Herlant [9] (1961); chez les Oiseaux par Payne [10] (1961); chez les Poissons par Legait [11] (1958), Kurosumi [12] (1960), Follenius et Porte [13], [14] (1960-1961).

*Matériel et méthode.* — Les hypophyses ont été prélevées au mois de mars-avril, découpées en petits fragments, fixées à l'acide osmique à 1 % tamponné selon Palade, incluses au méthacrylate de butyle/méthyle. Les coupes ont été observées aux microscopes électroniques Philips EM 100 et Siemens Elmiskop I. Les coupes semi-fines de contrôle colorées à l'hématoxyline chromique de Gomori, à la fuchsine paraldéhyde, au P. A. S. orange G ont été comparées aux coupes histologiques normales traitées selon les mêmes techniques en vue de l'identification des cellules cyanophiles.

*Résultats.* — Les cellules de ce type sont essentiellement caractérisées par la présence d'un très grand nombre de granules osmiophiles d'aspect homogène. Une membrane lisse légèrement osmiophile entoure ces formations. Leurs formes et leurs diamètres sont extrêmement variables (entre 100 à 600 mμ). Il est difficile de déterminer une taille caractéristique de ces granules. On peut se demander si cette variabilité du diamètre des granulations correspond à un accroissement continuel de celles-ci, à un apport de matériel ou à une transformation du contenu, au cours de certaines phases de leur évolution (*fig.* 1).

A côté des granules homogènes, il existe un certain nombre de formations sphériques d'un diamètre de 600 à 700 mμ dont le contenu est nettement hétérogène. Des mottes de matériel faiblement osmiophile se trouvent séparées par des espaces clairs irréguliers (*fig.* 1 *a*). L'étude d'un très grand nombre de ces formations permet de mettre en évidence leur origine par transformation des granules typiques. Il est possible de déceler plusieurs stades de leur évolution. Les espaces clairs délimitant les mottes apparaissent d'abord au centre puis progressent peu à peu vers la périphérie. Ce processus semble correspondre à une altération progressive des granules les plus volumineux; elle aboutit à leur résorption sur place.

Il faut souligner qu'à ce stade le nombre des mitochondries de forme plus ou moins oblongue, est très réduit. Certaines d'entre elles peuvent gonfler mais se distinguent toujours très nettement des granules en résorption.

L'étude comparée des cellules des coupes semi-fines correspondantes, au microscope optique, montre que les granules homogènes présentent une affinité marquée pour l'aldéhyde fuchsine et le P. A. S. Les éléments à contenu hétérogène les plus importants ne réagissent ni à l'A. F. ni au P. A. S. mais ils prennent l'aspect de grosses vacuoles claires dispersées entre les granules de diamètre inférieur.

Il faut noter également que l'appareil de Golgi ne présente pas de développement particulier. Le réticulum endoplasmique est représenté par quelques vésicules lisses de diamètre variable; il n'y a pas d'organisation de type ergastoplasmique dans ces cellules. Le cytoplasme pauvre en grains de Palade et en fines vésicules est clair. Le noyau plus ou moins lobé ou sphérique renferme en général un seul nucléole. Le nucléoplasme est homogène.

L'ensemble des caractéristiques ainsi définies indique que ce type cellulaire se trouve en phase de stockage d'un matériel glyco- ou mucoprotéique. La résorption par fragmentation ou par lyse de certains granules est probable à ce stade.

La comparaison avec les éléments de même affinité tinctoriale des Mammifères fait surtout ressortir une très importante différence quant à la taille des granules et à leur densité. Alors que chez les Mammifères les granules « cyanophiles » ont un diamètre plus réduit que les granules « acidophiles », chez la Grenouille, leur diamètre excède celui des granules acidophiles. L'ultrastructure de ce type cellulaire se rapproche de celle des cellules P. A. S. et A. F. positives de la partie ventrale de la méso-adénohypophyse de certains Poissons (Follenius et Porte, 1961).

Les caractéristiques ultrastructurales et histochimiques à elles seules ne nous permettent pas de préciser la fonction de ce type cellulaire. L'étude histophysiologique indispensable est en cours.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) M. Zuber-Vogeli, *Arch. Anat. Histol. Embry.*, 35, 1953, p. 77-180.
(2) R. Cordier, *C. R. Ass. des Anat.*, 79, 1953, p. 484-490.
(3) R. Ortmann, *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 471-475.
(4) A. B. Dawson, *Anat. Rec.*, 128, 1957, p. 77-90.
(5) L. Saxen, E. Saxen, S. Toivonen et K. Salimaki, *Endocrinology*, 61, 1957, p. 35-44.
(6) L. Saxen, E. Saxen, S. Toivonen et K. Salimaki, *Ann. Soc. Zool. Bot. Fenn. « Vanamo »*, 18, 1957, p. 1-44.
(7) A. Guardabassa et C. Grosso, *Monit. Zool. ital.*, 67, 1959, p. 190.
(8) J. F. Rinehart et M. G. Farquhar, *J. Histochem. Cytochem.*, 1, 1953, p. 93.
(9) M. Herlant et J. Klasterski, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2415.
(10) P. Payne, *Anat. Rec.*, 1961, p. 3213-3227.
(11) E. Legait et H. Legait, *Arch. Anat. Histol. Embry.*, 151, 1958, p. 5.
(12) E. Follenius et A. Porte, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1247.
(13) E. Follenius et A. Porte, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 128.
(14) K. Kurosumi, *Internat. Rev. Cytol.*, 11, 1961, p. 1-117.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences et Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Cytologie hypophysaire et antigène sérique en relation avec la maturation sexuelle chez* Oncorhynchus species. Note (*) de M^lle^ **Madeleine Olivereau** et M. **George J. Ridgway**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'évolution des cellules gonadotropes décrite chez *Oncorhynchus species* est reliée à divers autres aspects biologiques de la maturation sexuelle, en particulier chez la femelle.

Divers aspects des recherches consacrées à la biologie du Saumon du Pacifique (*Oncorhynchus species*) sont liés aux méthodes permettant de distinguer les animaux au cours de la maturation sexuelle de ceux encore immatures. La taille des gonades ou le rapport gono-somatique [1] sont les critères les plus fréquemment utilisés [2], [3]. Toutefois, la précision de ces méthodes reste discutable lorsqu'elles s'appliquent aux Poissons capturés au début de la période de maturation; l'étude histologique des gonades d'*Oncorhynchus*, méthode apportant seule un critère indiscutable, mais beaucoup plus longue, est actuellement poursuivie.

Mais de récentes recherches ont montré que le sérum du Saumon femelle au cours de la maturation sexuelle contient un complexe antigénique qui n'a pu jusqu'ici être mis en évidence dans le sérum du mâle ni dans celui de la femelle immature [4]. La présence de cet antigène peut être décelée par immunodiffusion au début du développement ovarien. Cette réaction paraît ainsi constituer un critère de l'évolution sexuelle plus précoce que celui de la taille des gonades chez la femelle. Ce composé antigénique est également présent à une concentration élevée dans les œufs du Saumon et possède plusieurs caractères biochimiques (réaction tinctoriale avec Oil Red O et solubilité) similaires à ceux du vitellus [5].

L'électrophorèse sur papier met en évidence un composé probablement semblable dans le sérum de la femelle du Saumon coho (*Oncorhynchus kisutch*) [6] et de la Carpe [7] au cours de la maturation sexuelle. D'autres auteurs ont démontré la présence de composés voisins dans le sérum des femelles mûres ou traitées par les œstrogènes chez divers Vertébrés ovipares [8].

Afin d'étudier quelques-uns des mécanismes physiologiques contrôlant la maturation sexuelle et la synthèse de ce composé antigénique chez le Saumon du Pacifique, des *Oncorhynchus nerka* et *Oncorhynchus keta* sont capturés, soit en haute mer, immatures ou en cours de maturation (glandes prélevées par M. Robert Lander à bord du Navire de Recherches de l'U.S. Bureau of Commercial Fisheries), soit en eau douce, lors de la saison du frai. Les animaux sont tués rapidement, puis saignés; trente-deux hypophyses disséquées immédiatement sont fixées dans le liquide de Bouin Hollande additionné de chlorure mercurique. Elles sont coupées à une

épaisseur de 5 μ et traitées selon les techniques histochimiques déjà appliquées à l'hypophyse de l'Anguille [8], [9] permettant de distinguer parmi les cellules de l'adénohypophyse, les cellules thyréotropes δ et les éléments gonadotropes β et γ, bien que cette différenciation s'avère moins facile que chez les Vertébrés supérieurs. Nous envisagerons surtout ici l'évolution des cellules gonadotropes.

La structure générale de l'hypophyse d'*Oncorhynchus species* est similaire à celle de *Salmo salar* décrite précédemment [10]. Les cellules gonadotropes sont presque exclusivement localisées dans la partie supérieure de l'adénohypophyse correspondant à la *pars anterior* des Mammifères. Chez les animaux immatures, elles sont déjà présentes, mais le cytoplasme est peu abondant et les réactions tinctoriales restent peu intenses. D'après leur aspect histologique, leur faible coloration et leur nombre restreint, elles ne semblent pas encore fonctionnelles. Cette image se retrouve chez tous les exemplaires dont le volume des gonades est inférieur à 20 ml, le volume étant plus facile à évaluer que le poids sur un bateau. Chez les Saumons dont le développement génital est plus avancé, ces cellules augmentent de nombre, de volume et leur coloration devient plus intense. Elles donnent une réaction positive avec l'aldéhyde-fuchsine, l'acide periodique-fuchsine de Schiff (P. A. S.), le bleu d'alizarine, le bleu alcian. L'association de l'orange G au P. A. S. ne permet pas de distinguer les deux types de cellules gonadotropes, mais avec le P. A. S., certaines volumineuses cellules possèdent de très fines granulations, d'autres plus petites renferment en outre de gros granules qui sont également colorables par le bleu alcian. La taille de ces granules paraît augmenter au cours de la maturation génitale.

Chez le Saumon lors du frai, ces deux catégories cellulaires sont plus faciles à distinguer, toutefois les gros granules sont progressivement déchargés, la cellule peut devenir hyperchromatique et le noyau pycnotique. Les autres éléments subissent une dégranulation et une vacuolisation partielle, puis totale, donnant des cellules vacuolaires presque vides ne contenant plus que quelques granulations colorables par l'orange G, semblables à celles retrouvées dans l'hypophyse du smolt de *Salmo salar* qui a frayé au cours de l'hiver précédent à l'état de parr. L'évolution de ces deux séries de cellules gonadotropes est similaire à celle décrite chez le Saumon de l'Atlantique (*Salmo salar*) et se retrouve chez le mâle et la femelle.

Il est toutefois intéressant de souligner que chez la femelle d'*Oncorhynchus*, la présence de cellules gonadotropes histochimiquement bien différenciées dans l'hypophyse s'observe seulement chez les animaux qui possèdent le complexe antigénique, lors du début de la maturation génitale réalisé en eau de mer. Des recherches en cours permettront de préciser la relation entre l'activité gonadotrope de l'hypophyse, la stimulation de l'ovaire et le mécanisme physiologique de la formation de cet antigène.

Une corrélation d'une autre nature nous est apparue, qui peut éclairer la signification fonctionnelle de certaines cellules hypophysaires : chez les individus capturés en mer lors d'une période de croissance particulièrement active, les cellules α, colorables par l'orange G (technique de Cleveland Wolfe) sont très volumineuses avec un appareil de Golgi qui semble bien développé. Leur aspect actif plaide en faveur de l'hypothèse d'une sécrétion d'hormone somatotrope par ces cellules, synthèse également postulée chez *Salmo salar* au cours de la smoltification ([11]) et chez les Vertébrés supérieurs.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

([1]) Rapport gono-somatique = R. G. S. = poids des gonades × 100/poids du corps.

([2]) T. ISHIDA et K. MIYAGUCHI, *Bull. Hokkaido Reg. Fish. Res. Lab.*, n° 18, 1958, p. 11-22.

([3]) H. GODFREY, *Internat. North-Pacific Fish. Comm.*, n° 290, 1959 (non publié).

([4]) G. J. RIDGWAY, G. W. KLONTZ et C. MATSUMOTO, *Internat. North-Pacific Comm. Bull.*, 1961 (sous presse).

([5]) G. J. RIDGWAY et K. K. KRAUEL, résultats inédits.

([6]) W. E. VANSTONE et F. CHING-WAI HO, *J. Fish. Res. Board Canada*, 18, 1961, p. 393-399.

([7]) A. DRILHON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 940.

([8]) M. OLIVEREAU et M. HERLANT, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 706-709.

([9]) M. OLIVEREAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3660.

([10]) M. OLIVEREAU, *Ann. Inst. Océanogr.*, 29, 1954, p. 95-296.

([11]) M. FONTAINE et M. OLIVEREAU, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 772.

*(Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique de Paris et U. S. Bureau of Commercial Fisheries, Seattle, Washington, U. S. A.)*

BIOLOGIE. — *Observations faites sur des Poules « Rhode Island Red » génétiquement contrôlées et sur leurs descendants de 1re et 2e générations après injections répétées de sang de Pintade.* Note (*) de M. **Pierre Leroy**, présentée par M. Robert Courrier.

Le sang de Pintade injecté à des Poules Rhode Island Red provoque en F 1 et F 2 des modifications caractéristiques de pigmentation du plumage. La pigmentation de la coquille, la forme et le poids des œufs de Poules issues de parents injectés ne sont pas conformes au type de la race.

*Choix du matériel.* — Nos expériences ont été réalisées à partir d'une race génétiquement contrôlée par des spécialistes attitrés. La Rhode Island Red, qui a été choisie, nous a été fournie par le Domaine Expérimental Avicole du Magneraud (Institut National de la Recherche Agronomique). La RIR a un plumage coloré (CC) de teinte rouge acajou; le noir herminé (*ee*) se manifeste uniquement sur les rectrices, les rémiges et le camail; elle porte un gène non inhibiteur de noir (*ii*), un gène doré (*ss*) et un gène plumage non barré (*bb*).

La souche M-44 de cette race, sélectionnée au Magneraud depuis plus de 15 ans, sert d'analyseur génétique. Gardée à l'abri de toute contamination, elle a été maintenue dans notre élevage depuis le 22 février 1958. Nos animaux traités et témoins, tous frères et sœurs, sont de géniteurs identifiés.

*Méthode expérimentale.* — Les sujets ♂ et ♀ de la souche M-44 ont été soumis à des injections de sang de Pintade (*Numida meleagris*) ou de Rhode, répétées pendant plusieurs mois consécutifs. Le sang veineux est ponctionné aseptiquement. Recueilli sans anticoagulant, il est mélangé à un milieu isotonique, tyrode ou sérum glucosé, dans la proportion de 10 à 15 %, puis homogénéisé. Nous appelons l'homogénéisat de Pintade MS 4, celui de Rhode MS 2.

L'injection intrapéritonéale est faite une fois par semaine. La dose hebdomadaire, d'abord de 0,5 ml, augmente progressivement avec l'âge mais ne dépasse pas 10 ml à la fois. Chaque animal reçoit un minimum de 190 ml; le traitement qui a débuté le 19 février 1960, trois jours après l'éclosion, s'est terminé 10 mois plus tard, le 23 décembre.

Vingt RIR ont été traités au MS 4 (sang de Pintade à RIR), 20 autres au sang homologue MS 2 (sang de RIR à RIR). Beaucoup de nos sujets ont succombé au cours de l'expérience, soit à la suite des injections, soit à cause de maladies non imputables au traitement.

Neuf RIR sur vingt traités au MS 4, ont survécu. Un parquet de 1 ♂ et 5 ♀ fut constitué au mois d'octobre 1960 : les sujets reproducteurs continuèrent à être injectés de MS 4 jusqu'à la fin des éclosions. La ponte individuelle a été contrôlée. 1 ♂ et 5 ♀ témoins non traités furent mis

en reproduction à la même époque de novembre 1960 à janvier 1961. Par suite de la mort de la majorité des sujets traités au MS 2, l'expérience de sang homologue n'a pu être complétée : elle a été reprise et est actuellement en cours.

*Résultats.* — Le mélange sang tyrode a entraîné à la longue des troubles graves chez les animaux injectés : plusieurs cas de paralysie, des cas de prostration ont souvent précédé la mort. Ces accidents ont été constatés sur de jeunes sujets comme sur des adultes injectés de MS 4 ou de MS 2. 55 % des animaux traités au MS 4 sont morts; trois sujets seulement traités au MS 2 ont survécu. Aucun des animaux arrivés à l'âge adulte ne manifeste de modifications de pigmentation du plumage.

F 1 *issue de parents traités au* MS 4. — Sur les 107 œufs du parquet de reproduction, 89 étaient fécondés. 51 poussins ont éclos dont 35 sont parvenus à l'âge adulte. 3 ♂ et 4 ♀, soit 20 % des sujets qui ont survécu ont présenté un mélanisme accentué : sur la gorge, la poitrine, les flancs, le dessus des ailes, la région cloacale, le noir prédomine. Dans ces zones mélanisées la presque totalité de la plume est noire. Rien de spécial n'a été constaté en ce qui concerne la forme et le poids du corps ou le type de la crête.

Ces anomalies sont caractéristiques : elles diffèrent par leur intensité et leur extension des variations individuelles que nous avons constatées après examen minutieux de plusieurs centaines de sujets M-44 élevés chez nous ou au Magneraud. Les variations n'ont été constatées que sur des femelles : elles consistent en une mélanisation plus ou moins accentuée de la zone marginale des plumes fémorales ou latérales; chez quelques rares sujets les tectrices et le plumage de la poitrine sont également teintés d'un noir dilué.

La première génération (F 1) a été divisée en deux groupes : le premier composé de 15 sujets fut soumis au même traitement que les parents, toutefois le tyrode a été remplacé par du sérum glucosé isotonique. Un mâle et cinq femelles nés en novembre 1960 et pris au hasard ont été mis en reproduction à partir du mois de mai jusqu'à la fin du mois de juillet 1961; le second groupe (20 sujets) n'a été soumis à aucun traitement. Deux mâles et sept femelles nés en janvier 1961 ont été mis en reproduction de septembre à novembre 1961. Les deux mâles étaient particulièrement marqués de noir, mais aucune des sept femelles ne se distinguait des femelles normales.

*Résultats.* — Les sujets issus de F 1 *injectés* et de F 1 *non injectés* présentent à peu de chose près les mêmes modifications. Sans qu'il y ait rappel du phénotype du donneur on constate : 1° que la mélanine prend une extension qui intéresse les zones du corps où, dans la souche originelle, elle fait défaut; 2° que les tectrices sus-alaires ainsi que les plumes de la poitrine prennent fréquemment des aspects irisés où le bleu vert sombre

prédomine; 3° que le plumage juvénile est souvent bigarré de noir, de roux, de gris bleu, de beige et de jaune clair.

Les poulettes F 1 injectées donnent des œufs petits (32 à 45 g contre 53 à 60 g pour les témoins) à coquille décolorée, parfois complètement blanche. Les poulettes F 1 non injectées pondent des œufs dont le poids est légèrement inférieur (48 à 55 g) mais dont la forme et la pigmentation de la coquille sont conformes au type de la souche.

Les poulettes F 1 injectées de MS 4 ont donné 252 œufs : 127 poussins ont éclos, 73 ont survécu. A l'éclosion les poussins ont souvent un duvet très clair; leur poids, fonction de celui de l'œuf, est faible : 17 à 35 g au lieu de 38 à 52 g pour les témoins. Devenus adultes 31 sujets sur 73, soit 42,19 %, présentent une mélanisation caractéristique.

280 œufs de Poulettes F 1 non injectées ont produit en huit éclosions échelonnées de septembre à novembre 1961, 174 poussins dont 164 ont survécu. Le duvet de 32 d'entre eux est jaune paille, plus clair que la teinte la plus claire observée sur quelques-uns des 87 poussins témoins éclos à la même époque.

Sur les 7 ♀, mères des 174 poussins, 6 ont donné des sujets mélanisés, dans des proportions variables :

| | | |
|---|---|---|
| ♀112 | 13 sur 28 | = 46,42 % |
| ♀114 | 4 » 33 | = 12,12 |
| ♀115 | 5 » 31 | = 16,12 |
| ♀117 | 12 » 21 | = 57,14 |
| ♀118 | 13 » 17 | = 76,47 |
| ♀119 | 0 » 18 | = 0 |
| ♀120 | 4 » 26 | = 15,38 |

Des modifications de ce genre n'ont jamais été rencontrées ni par M. Pero, Directeur de la Station Avicole de Jouy-en-Josas, ni par M. Cochez, Directeur du Domaine Expérimental du Magneraud au cours de 15 années d'étude génétique sur la RIR M-44 (communication orale).

*Conclusions.* — Dans les conditions décrites et compte tenu du contrôle génétique, nous pensons pouvoir conclure que le sang non fractionné de Pintade injecté à des Coqs et Poules RIR M-44, entraîne chez les descendants de 1re et de 2e générations, injectés ou non, des changements de pigmentation.

Les recherches qui se poursuivent permettront de dire si ces modifications sont stables et spécifiques.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

*(Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.)*

BIOLOGIE. — *Métamorphose de l'intestin entier du têtard d'*Alytes obstetricans *isolé en survie. Modalités et conditions de ce phénomène.* Note de

M. **Michel Delsol** et M[lle] **Marie-Thérèse Zervudacki**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'intestin du têtard d'*Alytes obstetricans* isolé et maintenu tout entier en survie présente en moins de 1 h des images qui ressemblent morphologiquement et histologiquement à celles de la métamorphose naturelle, observation qui complète ce que nous avions déjà observé sur de petits fragments. Très régulier, ce phénomène apporte une technique utile pour l'exploration des déterminismes de la métamorphose.

Dans une publication antérieure (¹) nous avons signalé qu'on pouvait observer des phénomènes de métamorphose, même en l'absence de thyroxine sur des portions d'intestin de têtard d'*Alytes obstetricans*, maintenues artificiellement en survie dans un milieu très simple, fortement aéré (liquide de Tyrode enrichi de quelques gouttes de jus embryonnaire).

Nous avons poursuivi cette étude en cherchant à provoquer la métamorphose de l'intestin tout entier, en position naturelle, pour essayer d'obtenir une image globale du phénomène et nous avons commencé l'analyse des conditions de cette métamorphose. Les résultats obtenus nous paraissent justifier cette deuxième Note.

1. Il était difficile d'étudier les conditions de la métamorphose en survie sur les portions intestinales très petites de nos premières expériences. Nous avons donc cherché à obtenir le même phénomène sur l'intestin tout entier.

On place dans un cristallisoir, contenant le liquide de culture fortement aéré, un têtard d'*Alytes obstetricans* disséqué de façon telle que l'intestin demeure seul en place, totalement dégagé mais toujours relié par ses extrémités à ses supports naturels : région œsophagienne et tube anal. Les autres régions du corps sont enlevées, y compris le foie.

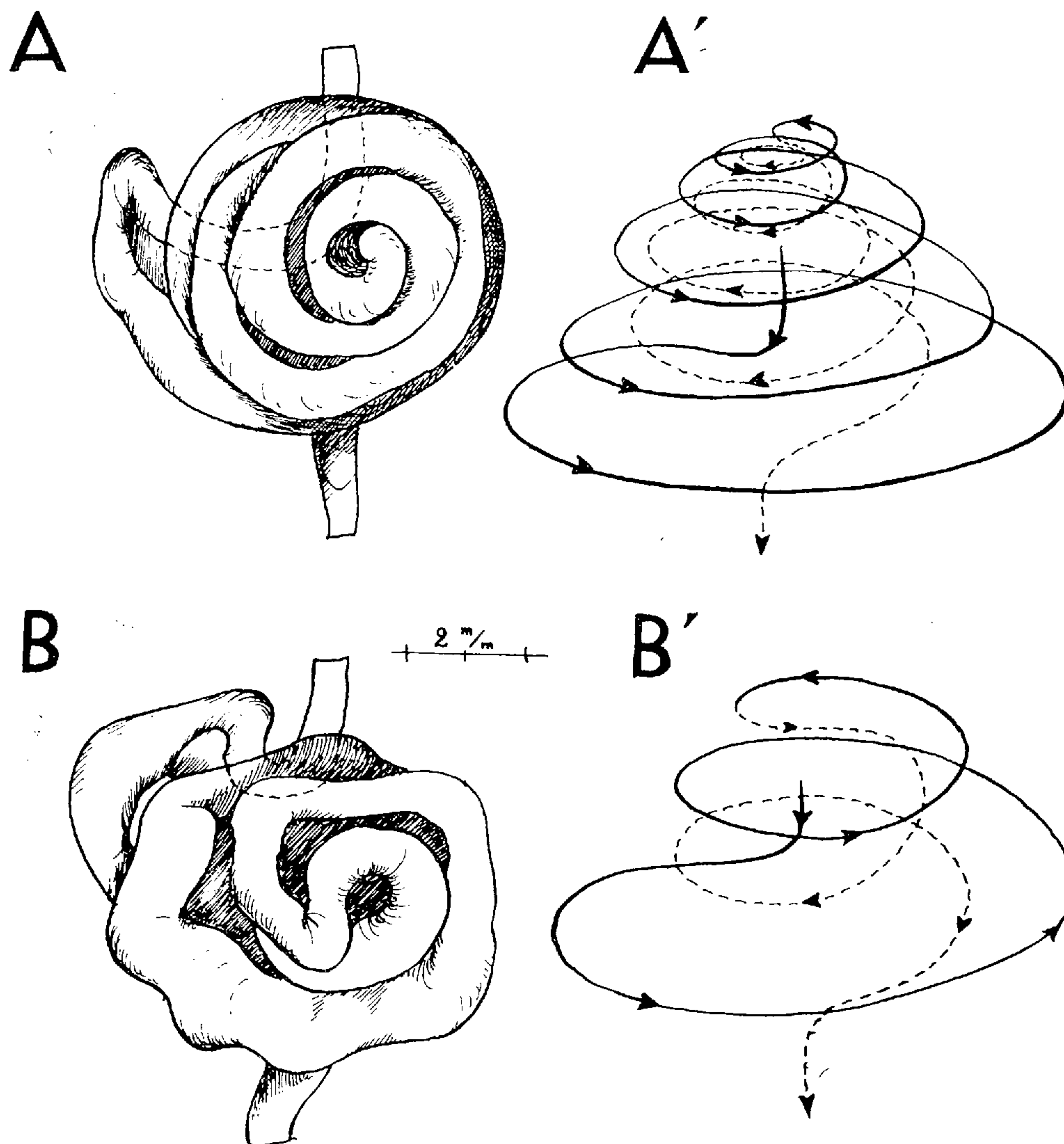
On constate alors très vite que l'organe tout entier se raccourcit : le calibre des spires augmente et leur nombre diminue. L'ensemble présente, après quelques heures, une morphologie totalement nouvelle, comme le montrent les dessins A et B.

2. L'étude histologique montre des images d'épithélium plissé, évoquant les villosités d'intestin adulte. Or, nous avons remarqué que ces villosités se forment justement dans des régions préférentielles qui correspondent à celles où s'amorcent les premiers épaississements pendant la métamorphose naturelle. Cette observation sera développée dans une publication ultérieure,

3. Nous avons ensuite cherché à connaître la vitesse et le pourcentage de régression des diverses régions de l'intestin et avons constaté les faits suivants :

*a.* La transformation est extrêmement rapide. Chez le têtard d'*Alytes obstetricans*, l'intestin mesure en moyenne 208 mm au stade $IV_{13}$ de Cambar et Martin ([2]).

Les moyennes obtenues sur un assez grand nombre d'animaux de ce même stade $IV_{13}$ sont (expérience réalisée en juillet 1961 par une température moyenne de 25°) :




Spirales intestinales d'*Alytes obstetricans* au stade $IV_{13}$.
A et A', aspect général et schéma détaillé d'animal témoin;
B et B', aspect général et schéma détaillé après 12 h de survie.

— après 30 mn de survie : 158 mm;
— après 3 h de survie : 156 mm;
— après 6 h de survie : 137 mm.

On voit que, dès la première demi-heure, la régression intestinale est déjà très importante.

*b*. Au cours de la métamorphose naturelle, la régression porte essentiellement sur la région spiralée de l'intestin et se réalise dans un rapport constant entre les parties ascendantes et descendantes.

En survie, on observe un phénomène tout à fait similaire : le rapport entre les deux parties se maintient environ constant; le point de rebroussement, repéré par un fil, ne change pas.

Ce phénomène est très régulier; il a été observé avec constance sur une cinquantaine d'animaux.

4. Nous avons cherché à troubler ces processus en mélangeant différents produits au milieu de survie :

— un antimitotique, la caryolysine, malgré des essais à différentes doses, n'empêche pas la régression;

— la thio-urée provoque un léger ralentissement de la régression;

— la thyroxine, par contre, l'active légèrement, phénomène que nous n'avions pas pu apprécier sur les courts fragments utilisés dans nos premières expériences.

5. Par contre, un résultat caractéristique a été obtenu en modifiant la température du milieu de culture :

— des intestins placés en survie à 4° demandent approximativement quatre fois plus de temps qu'à 25° pour subir une transformation équivalente;

— d'autres placés de même à 4° pendant 4 heures puis remis à 25° n'ont commencé véritablement leur régression qu'à cette dernière température.

Ces expériences, confirmant nos premières observations, suggèrent bien que les phénomènes observés sur l'intestin du têtard d'*Alytes obstetricans* maintenu en survie ressemblent à une métamorphose sans qu'on puisse toutefois homologuer avec certitude l'un et l'autre phénomènes. De plus, ces observations nous apportent une technique utilisable pour l'exploration des déterminismes complexes de la métamorphose de l'intestin.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) M. DELSOL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2456.

(2) R. CAMBAR et S. MARTIN, *Act. Soc. Linnéenne Bordeaux*, 1959, p. 98.

(*Laboratoire de Biologie générale, Université catholique de Lyon.*)

BIOCHIMIE QUANTIQUE. — *Recherches théoriques sur la répartition des densités de spin dans les molécules d'intérêt biochimique.* Note (*) de M^me^ **Jeanne Baudet**, MM. **Gaston Berthier** et **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons évalué la répartition des densités de spin dans un certain nombre de radicaux-ions provenant de molécules présentant un intérêt biochimique, en particulier les purines et pyrimidines des acides nucléiques et les coenzymes d'oxydoréduction.

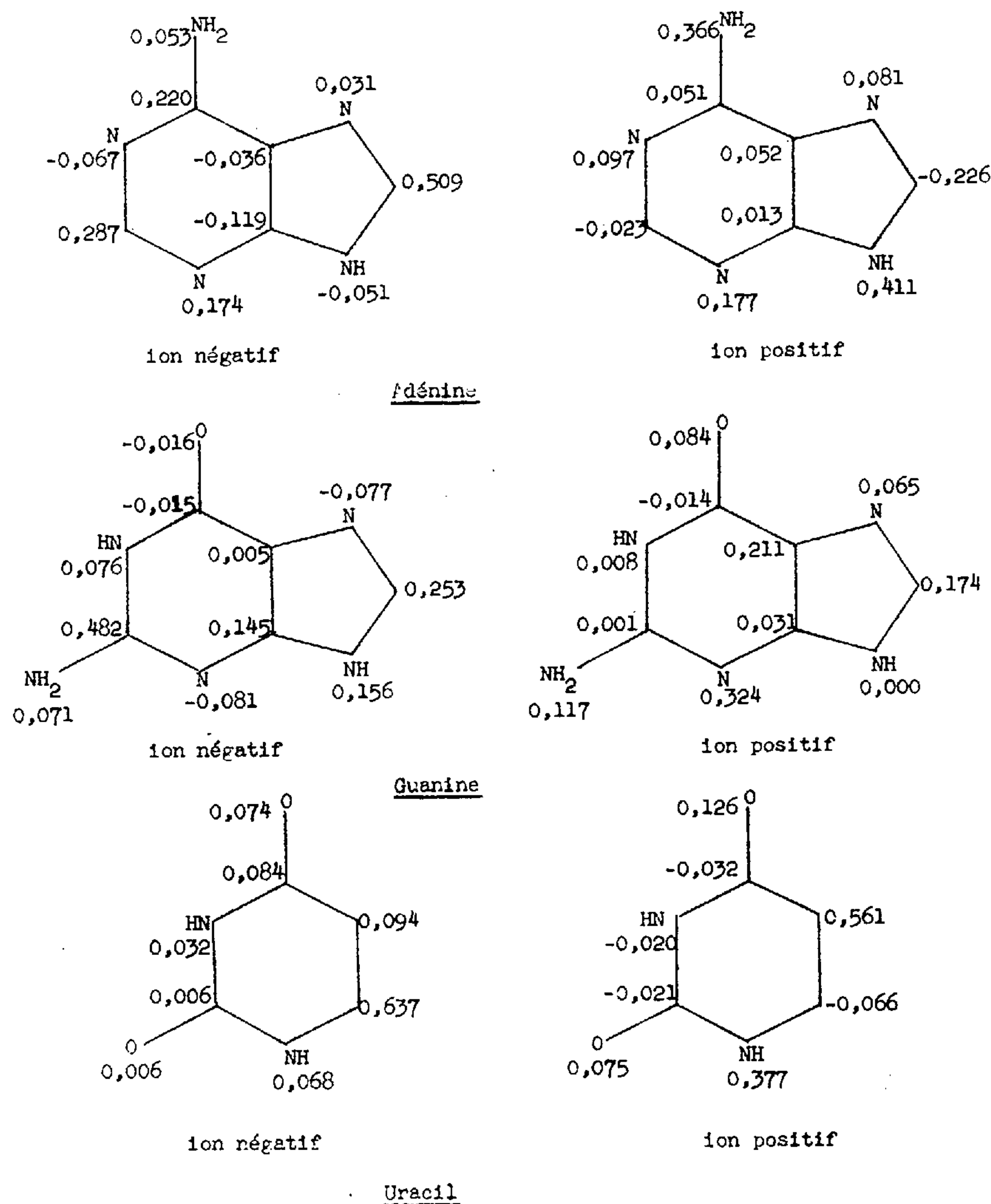



Fig. 1.

Nous avons utilisé la méthode du champ self-consistant sans contrainte de spin proposée indépendamment par G. Berthier d'une part [1] et J. A. Pople et R. K. Nesbet d'autre part [2] et qui consiste à calculer séparément les orbitales de spin $\alpha$ et celles de spin $\beta$. Pour obtenir ces orbitales, nous avons pris comme base de départ les orbitales de Hückel de la molécule neutre dans un calcul itératif exécuté selon la méthode

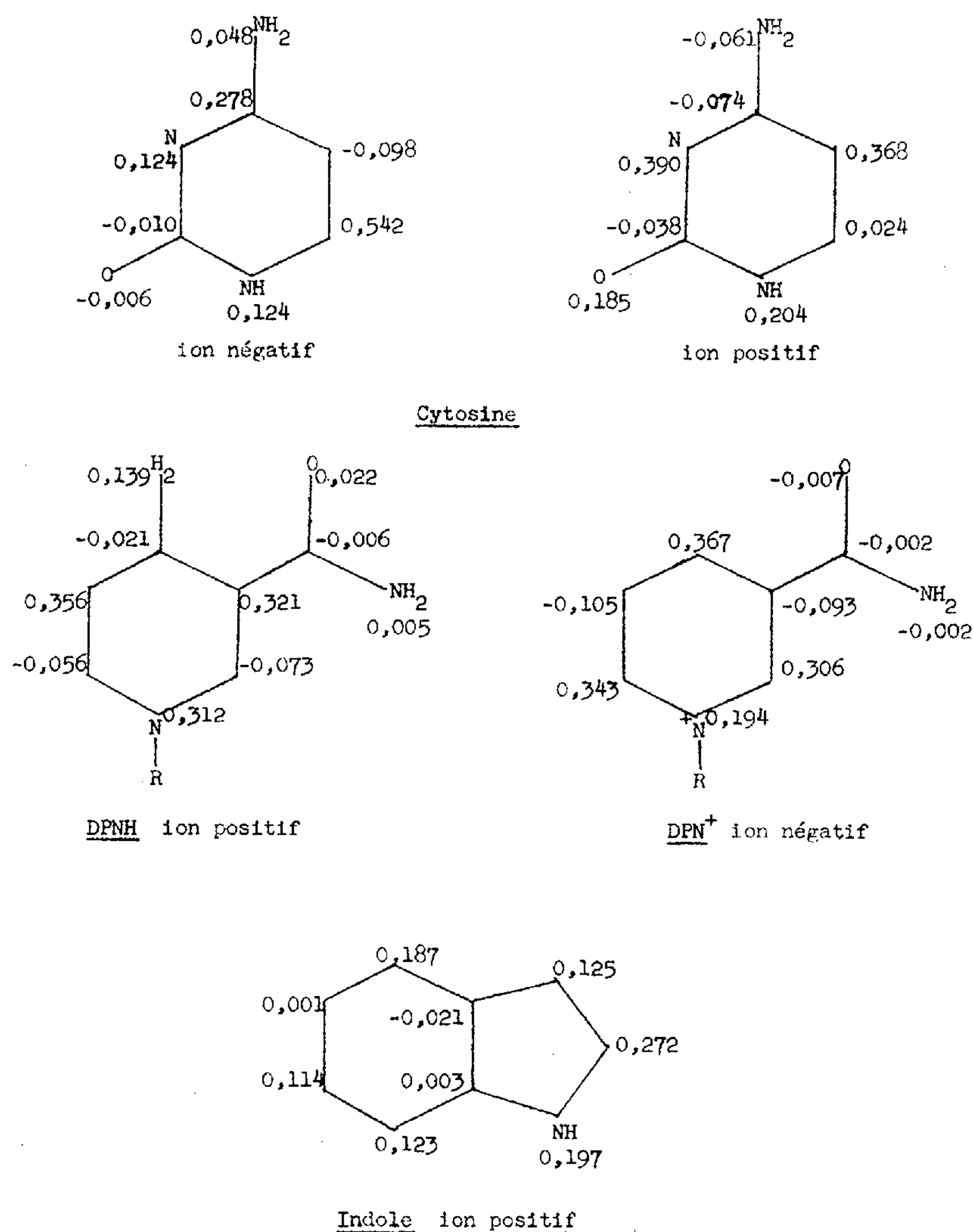


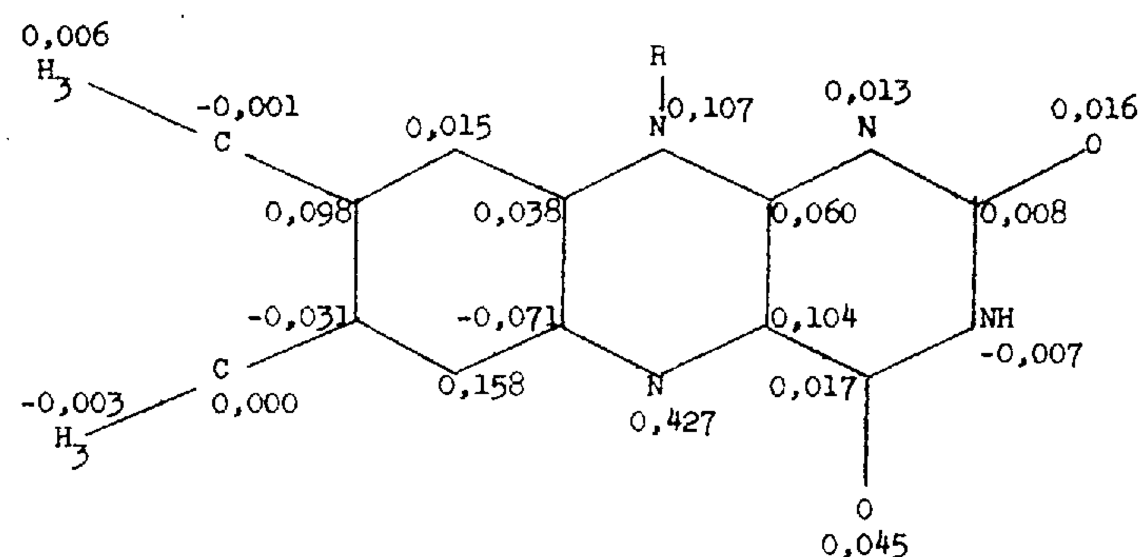

Fig. 2.

du champ self-consistant dans la systématique de Parr et Pariser [3] pour l'évaluation des intégrales. Nous nous sommes limités à deux itérations seulement étant donné que les termes coulombiens et les termes d'échange sont petits par rapport aux termes des équations de Hückel.

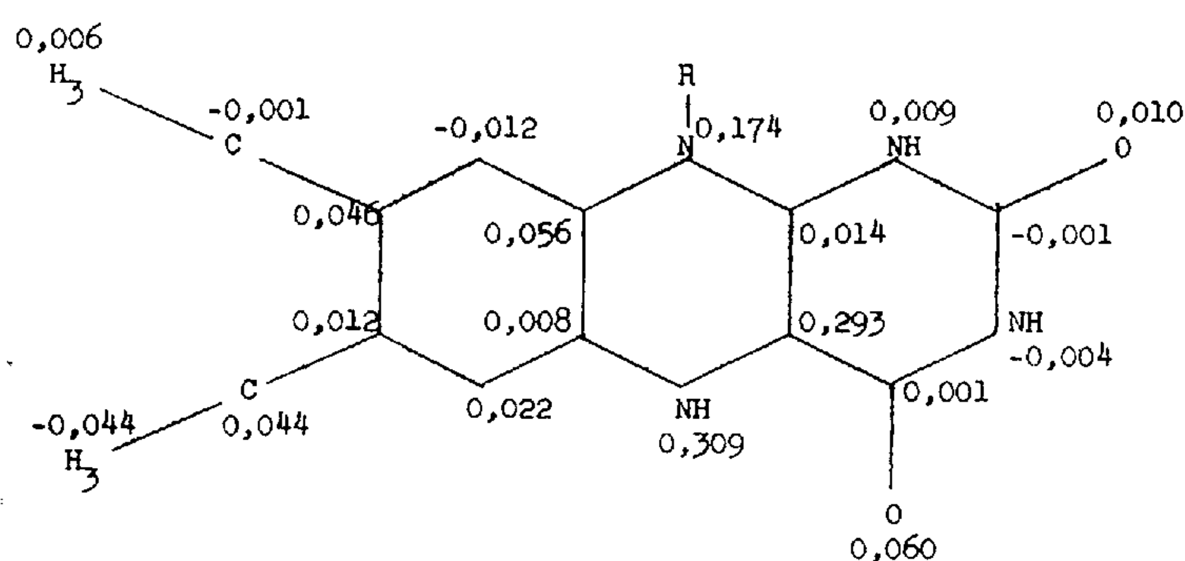
La densité de spin sur un atome se définit alors comme la différence entre la densité d'électrons $\pi$ de spin $\alpha$ et la densité d'électrons $\pi$ de spin $\beta$

sur cet atome. C'est ainsi qu'il apparaît des densités de spin théoriques négatives de même qu'on en observe parfois à partir des spectres ESR des molécules ([5]). Cette méthode de calcul des densités de spin paraît, en cela, préférable à celle qui les identifie à la répartition de l'électron non apparié de l'ion.

Les résultats sont présentés dans les diagrammes (*fig.* 1, 2, 3).




Riboflavine oxydée ion négatif




Riboflavine réduite ion positif

Fig. 3.

Une discussion détaillée en relation avec différentes propriétés de ces molécules et en particulier les spectres de résonance électronique paramagnétique sera donnée séparément.

Ce travail a été effectué en exécution de la Convention de Recherche n° 61-Fr-134 de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

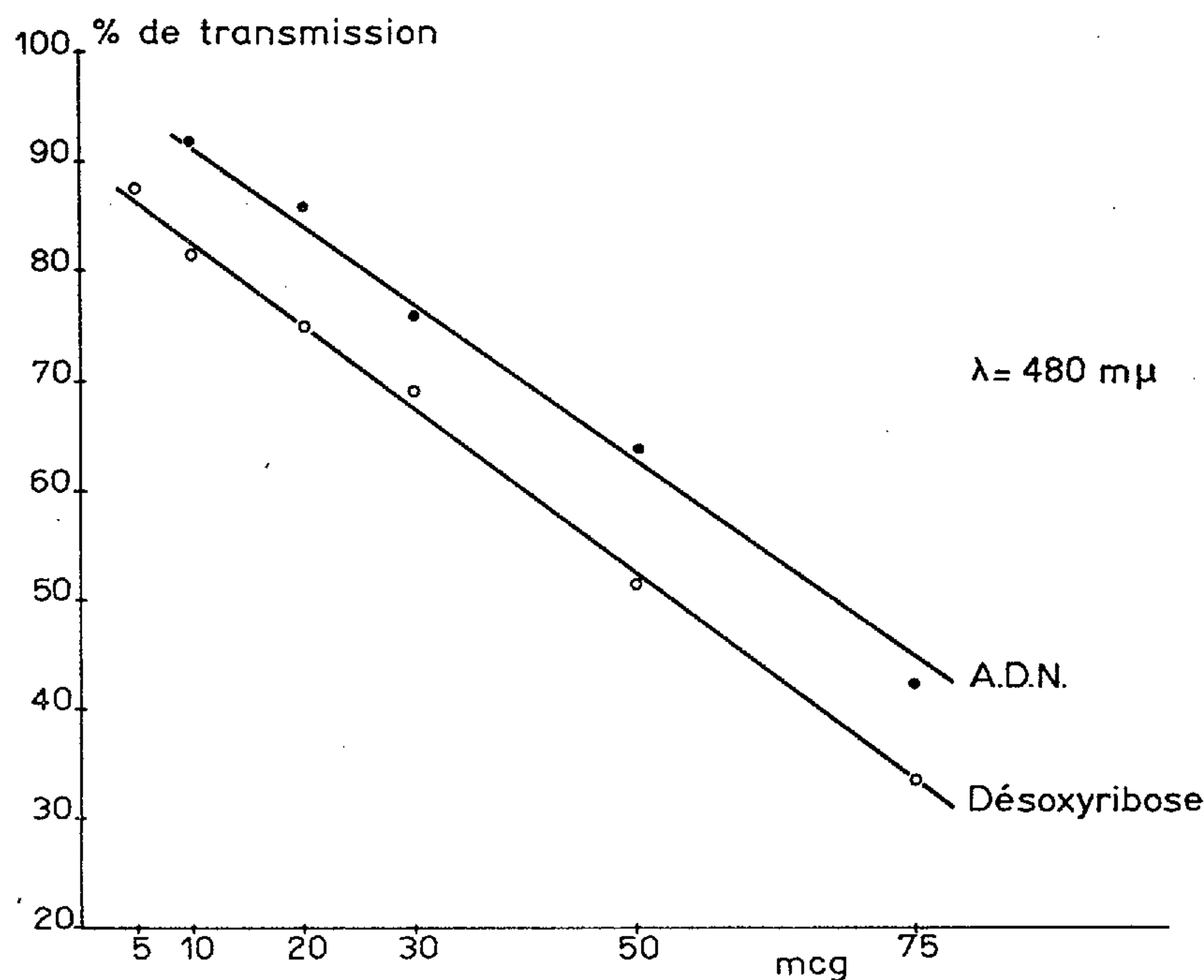
(*) Séance du 3 janvier 1962.

([1]) G. Berthier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 91 et *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 363.
([2]) J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 571.
([3]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
([4]) A. D. Mac Lachlan, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 233.
([5]) H. M. Mac Connell, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 632.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Une nouvelle méthode de dosage du désoxyribose; son application au dosage de l'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard** et Mlle **Marie-Madeleine Chambre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une nouvelle méthode de dosage du désoxyribose dans l'acide sulfurique concentré est décrite; elle permet de doser de 10 à 75 mcg d'acide désoxyribonucléique.

A la suite d'une observation banale, nous avons mis au point une méthode de dosage de l'acide désoxyribonucléique (ADN) extrêmement simple. Nous avions remarqué que les extraits trichloracétiques de tissus et mycéliums donnaient lorsqu'ils étaient mis en présence d'acide sulfurique concentré une coloration jaune dont l'intensité variait avec la concentration de l'extrait en acides nucléiques. Des recherches ultérieures nous ont montré que le désoxyribose était le seul responsable de la coloration. La couleur apparaît




dans l'acide sulfurique, sans apport de réactif supplémentaire; par contre, le composé coloré n'est plus synthétisé dès qu'on augmente le volume de la prise d'essai en eau ou en solution trichloracétique.

Dans les conditions décrites la méthode que nous proposons dose spécifiquement le désoxyribose; en outre elle est élémentaire, fidèle et très sensible. Les limites du dosage s'étendent de 10 à 75 mcg d'ADN.

RÉACTIFS :

— Acide sulfurique pur industriel D = 1,83;

— Éthanol à 95 et à 80°;

— Solutions aqueuses d'acide trichloracétique à 5 et à 10 %.

MÉTHODE. — *a. Extraction des acides nucléiques* (1). — 500 mg d'un tissu ou d'un mycélium essoré sont mis en suspension dans 5 ml d'éthanol à 95° dès leur prélèvement. Après 24 h d'extraction à la température du laboratoire, on refait un deuxième épuisement dans les mêmes conditions avec de l'éthanol à 80°. Le résidu est ensuite traité deux fois par 5 ml d'acide trichloracétique à 10 %, puis les acides nucléiques sont extraits par 5 ml d'acide trichloracétique à 5 %, pendant 30 mn à 100°C. L'insoluble est éliminé par filtration et les dosages effectués sur le filtrat.

*b. Dosage de l'acide désoxyribonucléique.* — A 0,1 ml de l'extrait trichloracétique à 5 %, on ajoute 1,5 ml d'acide sulfurique concentré, on agite énergiquement, on laisse reposer 30 mn à la température du laboratoire et on lit au photocolorimètre à 480 mμ. La couleur jaune obtenue est stable au moins 24 h.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS. — La méthode de dosage du désoxyribose que nous décrivons est très spécifique de ce sucre. Nous avons éprouvé une cinquantaine de substances appartenant aux groupes chimiques les plus divers et nous n'avons observé une interférence qu'avec le fructose, le raffinose, l'inositol et le tryptophane qui donnent à 100 mcg une très légère coloration. Ceci est sans importance car aucun de ces corps ne se trouve dans nos extraits.

Notre méthode fournit des résultats équivalents aux autres techniques de dosage du désoxyribose (2) à (8), elle présente néanmoins l'avantage d'être plus sensible que la plupart d'entre elles et de ne présenter aucun inconvénient opératoire.

Signalons encore que le composé jaune n'apparaît pas seulement en présence d'acide sulfurique concentré mais que l'acide perchlorique donne également une coloration avec le désoxyribose dans nos conditions opératoires. Nous pensons donc qu'il serait opportun de revoir si l'utilisation dans certaines techniques (4) à (7) de réactifs tels que la cystéine, le tryptophane ou l'indol est justifiée.

En ce qui concerne la modification que nous avons apportée à la technique d'extraction de Schneider (1), elle permet l'obtention d'extraits parfaitement incolores et l'élimination totale des substances interférentielles.

Malgré la valeur des nombreuses méthodes de dosage de l'ADN nous pensons que notre procédé simple, efficace, spécifique et très sensible ne sera pas à négliger.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) W. C. SCHNEIDER, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293.

(2) Z. DISCHE, *Mikrochemie*, 8, 1930, p. 4.

(3) K. Burton, *Biochim. J.*, 62, 1956, p. 315 et 61, 1955, p. 473.
(4) Z. Dische, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 55, 1944, p. 217 et *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 379.
(5) P. Stumpf, *J. Biol. Chem.*, 169, 1947, p. 367.
(6) S. S. Cohen, *J. Biol. Chem.*, 167, 1945, p. 691.
(7) A. Ceriotti, *J. Biol. Chem.*, 198, 1952, p. 297 et 214, 1955, p. 59.
(8) S. Gurin et D. B. Hood, *J. Biol. Chem.*, 139, 1941, p. 775.

(*Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence dans le sérum de cheval, à l'état de traces, d'une globuline à* 5,5 S *identique du point de vue immunochimique avec la* γ-1-M-*globuline et l'extraordinaire augmentation de son taux lors de l'immunisation par la voie veineuse avec des bactéries.* Note (*) de M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La globuline est obtenue par précipitation isoélectrique à pH 8 suivie de chromatographie.

Nous avons montré antérieurement que le précipité obtenu à partir des immunsérums « antibactériens » du cheval à pH 8 en présence de faibles forces ioniques, est homogène du point de vue immunochimique, bien qu'il contienne à la fois des globulines à environ 6 S et des macroglobulines ([1]). L'identité immunochimique entre le « monomère » et la macroglobuline a été directement prouvée après leur séparation par chromatographie sur colonne de diéthylaminoéthyle-cellulose ([2]). Il restait à examiner la nature de la fraction qui existe en faible quantité dans le sérum normal de cheval et qui est identique du point de vue immunochimique à ce précipité tiré des immunsérums [euglobuline I (1)] ([3]).

Nous avons préparé à partir du sérum normal de cheval une fraction enrichie en macroglobulines comme suit : Les globulines totales sont précipitées par le sulfate d'ammonium à 55 % de saturation; après lavages répétés, on les soumet à une dialyse prolongée contre une solution de sulfate de sodium anhydre à 1 %. On opère deux cycles d'ultracentrifugation à 70 000 g pendant 14 h et l'on termine par une précipitation isoélectrique à pH 5,4. La préparation finale contient très sensiblement 70 % de macroglobulines.

Environ 0,5 g de protéides se séparent de 1 l de sérum normal de cheval à pH 8 en présence de faibles forces ioniques. Après lavage abondant dans une solution de phosphate M/400 de pH 8, la fraction est soumise à la chromatographie sur colonne de diéthylaminoéthyle-cellulose dans des conditions déjà décrites ([2]).

La préparation enrichie en macroglobulines obtenue à partir du sérum normal de cheval, sature le sérum antieuglobuline I (1) « méningococcique »; elle donne un trait de précipitation intense à l'égard de cet antisérum et ce trait rejoint celui donné par l'euglobuline I (1) « méningococcique » (*cliché* I). Seule la γ-1-M-globuline du sérum de cheval peut présenter ces caractères.

Bien que la faible quantité de précipité obtenue à pH 8 à partir du sérum normal de cheval contienne des traces d'impuretés antigéniques, elle est composée presque exclusivement d'une globuline identique du point de vue immunochimique à l'euglobuline I (1) des immunsérums.

La différence essentielle qui la sépare de cette dernière est la prédominance de macroglobulines. Alors qu'environ 75 % de l'euglobuline I (1) sont constitués de globulines à environ 6 S dans le cas des sérums « antibactériens », l'euglobuline I (1) du sérum normal comprend environ 80 % de macroglobulines. Dans le cas de l'euglobuline I (1) du sérum normal la chromatographie sur colonne de diéthylaminoéthyle-cellulose ne donne pas un monomère pur, comme dans le cas des immunsérums ([2]), mais une bande composée pour 75 % de ce monomère. Toutefois, le seul trait de précipitation que ce mélange, où le monomère prédomine, donne avec le sérum de lapin antisérum de cheval, est en relation d'identité immunochimique avec le trait de précipitation de l'euglobuline I (1) des immunsérums (*cliché* II).

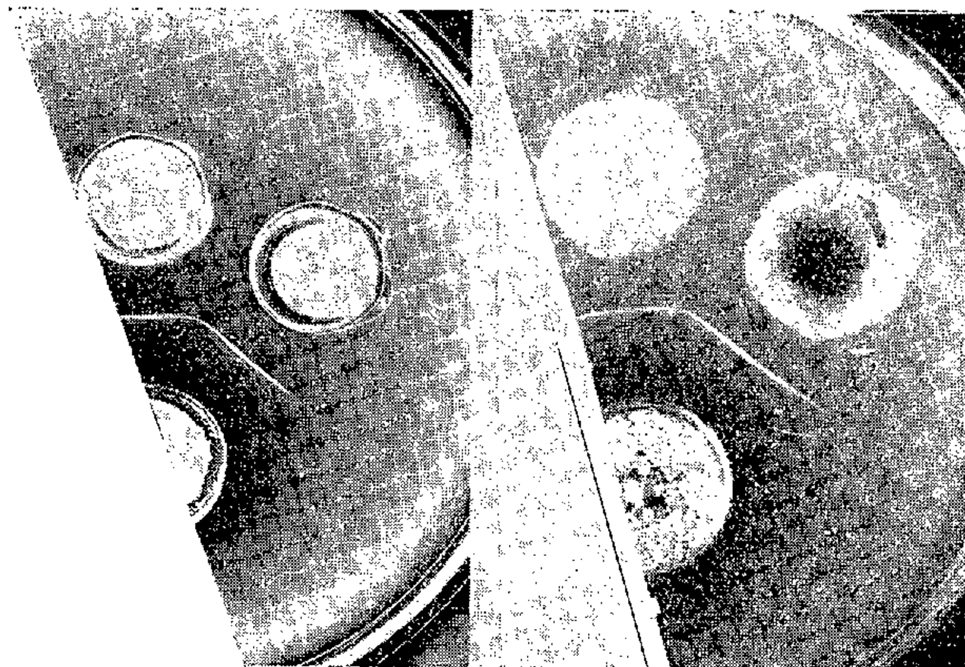


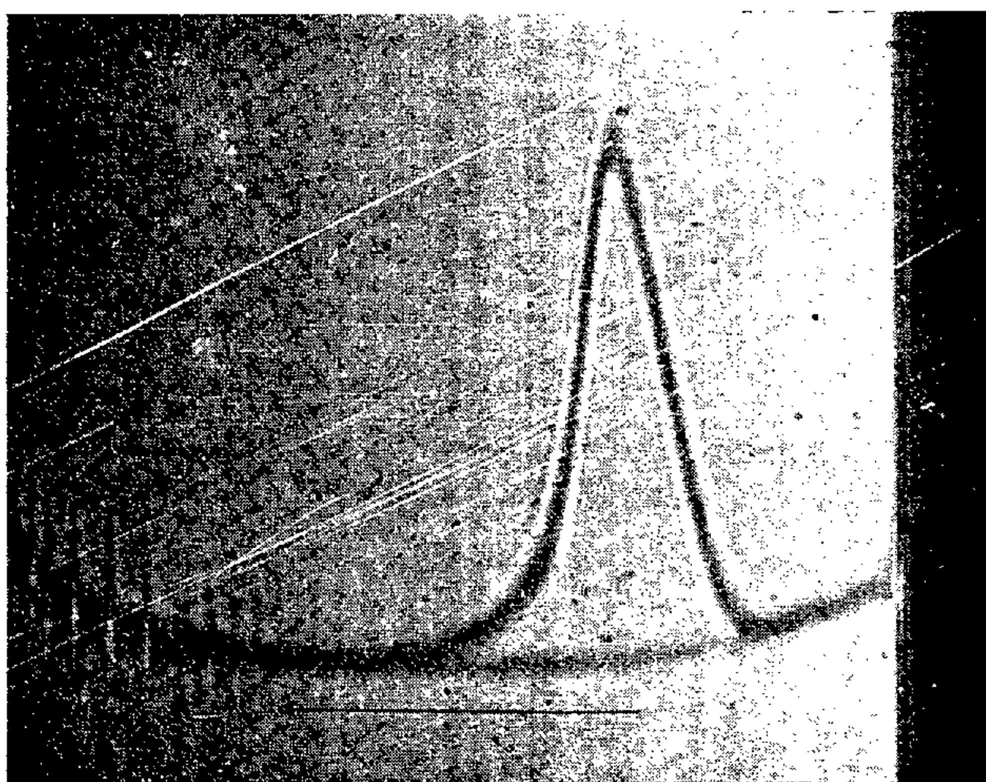
Fig. 1. Fig. 2.

Cliché I. — Comparaison immunochimique entre une préparation enrichie en macroglobulines et l'euglobuline I (1) du sérum antiméningococcique (méthode d'Ouchterlony). *En bas :* sérum antieuglobuline I (1) « méningococcique »; *en haut :* euglobuline I (1) méningococcique; *en haut et à droite :* fraction enrichie en macroglobulines.

Cliché II. — Comparaison immunochimique entre le composant à 5,5 S de l'euglobuline I (1) du sérum normal et l'euglobuline I (1) du sérum antiméningococcique (méthode d'Ouchterlony). *En bas :* sérum de lapin antisérum de cheval; *en haut :* euglobuline I (1) méningococcique; *en haut et à droite :* fraction enrichie en monomère de l'euglobuline I (1) du sérum normal.

Quant à la signification de l'euglobuline I (1), nous pouvons exclure qu'il s'agisse d'une $\gamma$-1-M-globuline spontanément dissociable. Les diagrammes d'ultracentrifugation sont indépendants de la concentration; la proportion de monomère et de polymère qui sortent de la colonne lors de la chromatographie, reproduit aux erreurs expérimentales près la proportion donnée par l'ultracentrifugation; la quantité de macroglobulines retrouvée dans l'euglobuline I (1) correspond très bien à la diminution du taux des macroglobulines sériques du fait de la précipitation de l'euglobuline I (1); le monomère contient un peu moins que 1 % d'hexoses et la macroglobuline plus que 5 %.

Présentons donc ce monomère, identique du point de vue immunochimique à la $\gamma$-1-M-globuline et composant caractéristique de l'euglobuline I (1). Sa concentration n'atteint pas 0,01 % dans le sérum normal, mais dépasse 1 % dans certains sérums antibactériens. Cette concentration peut donc augmenter plus de 100 fois lors de l'immunisation par la voie veineuse par des bactéries. La concentration de la $\gamma$-1-M-globuline n'augmente qu'environ sept fois dans les mêmes conditions. Le dosage des agglutinines pratiqué selon une technique déjà publiée ([4]), prouve que l'euglobuline I (1) totale est composée en majeure partie, sinon en totalité, d'anticorps. Voici quelques-uns de ses caractères : $s_{c \to 0}^{H_2O, 20} = 5{,}5\ S \pm 0{,}2$;



Cliché III. — Diagramme d'ultracentrifugation du monomère obtenu à partir de l'euglobuline I (1) du sérum antiméningococcique. Le cliché est pris après 36 mn de centrifugation à 59 780 t/mn. La flèche indique le sens de la force centrifuge.

16 ± 0,1 % d'azote; environ 1 % d'hexoses; point isoélectrique : pH 8 (minimum de solubilité). Une légère dissymétrie de sa bande de sédimentation prouve que des composants à environ 7 S sont aussi présents en proportion mineure (*cliché* III).

L'identité immunochimique indique que l'euglobuline I (1) monomère est fabriquée par les mêmes tissus que la $\gamma$-1-M-globuline. Or, un lien profond existe chez certains hommes malades entre réaction de Sia et macroglobulinémie ([5]) et nous pouvons ainsi prévoir que le monomère, identique du point de vue immunochimique avec la $\gamma$-1-M-globuline, pourrait être, dans leur cas aussi, le facteur essentiel de cette réaction.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) G. SANDOR et M. SANDOR, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 767.

(2) G. SANDOR et J. PELMONT, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 719.

(3) G. SANDOR et M. GLEYE, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 725.

(4) G. SANDOR et M^lle Y. LE BOT, *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 775.

(5) G. SANDOR, R. VARGUES, J. COLAS-BELCOUR et P. SLIZEWICZ, *Bull. Acad. nat. Méd.*, 142, 1958, p. 289.

VIROLOGIE. — *Inhibition de la multiplication du poliovirus par l'urée considérée comme substance thermomimétique* [1]. Note (*) de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'urée (0,1 à 0,3 M) inhibe le développement du poliovirus. A concentration égale, l'inhibition est d'autant plus marquée que la température est plus élevée et, à température égale, que le *rt* du virus est plus bas. L'effet de l'urée est diminué par l'eau lourde. L'urée agit comme les températures supra-optimales.

Nos recherches ont conduit à la conclusion que le développement du poliovirus est lié à certains états d'une macromolécule virale. Seul l'un des états serait compatible avec le déroulement de la phase primaire, l'autre avec celui de la phase secondaire. Les températures supra- ou infra-optimales déplaceraient l'équilibre d'une réaction affectant la structure de la molécule en jeu, cependant que l'eau lourde, qui renforce les effets des températures infra-optimales et diminue ceux des températures supra-optimales, modifierait la température de transition. S'il est exact, comme nous l'avons supposé [1], que les liaisons hydrogène jouent un rôle important dans le changement de structure postulé, les agents chimiques qui rompent les ponts hydrogène doivent agir dans le même sens que les températures supra-optimales et leur effet doit être contrecarré par l'eau lourde. Cette hypothèse nous a conduits à étudier les effets de l'urée sur le développement du poliovirus type I.

Deux souches ont été mises en œuvre dont le *rt* est respectivement 38°,3 et 40°,8; rappelons que le *rt* est la température supra-optimale à laquelle le rendement en particules infectieuses est diminué de 90 %. La solution extemporanée d'urée était stérilisée par filtration. L'évolution du virus [pour les techniques, *voir* [3]] a été suivie au cours d'un seul cycle chez la cellule KB.

*Inhibition par l'urée du développement de deux souches de poliovirus du type* I.

L'urée est ajoutée aussitôt après l'infection et le lavage des cellules. Le pour-cent d'inhibition est calculé d'après le rendement en unités (libres et intracellulaires) formant des plages et formées 9 h après l'infection.

| | Urée. | % Inhibition. 32°. | 36°. | 38°. |
|---|---|---|---|---|
| *rt* 38°,3 | 0,1 M | – | 81 | |
| | 0,2 M | 71 | 95 | 97,5 |
| | 0,3 M | 82 | 98 | 99,8 |
| | | | 36°. | 38°. |
| *rt* 40°,8 | 0,1 M | – | 15 | 19 |
| | 0,2 M | – | 45 | 60 |
| | 0,3 M | – | 80 | 97 |

Le tableau ci-dessus montre que l'urée diminue le rendement en virions. Il montre aussi que : 1° l'effet inhibiteur pour une concentration donnée

est d'autant plus marqué que la température est plus élevée; 2° pour une même concentration et une même température, l'effet est plus marqué pour la souche de *rt* 38°,3 que pour celle de *rt* 40°,8. Ajoutons que l'urée 0,1 M est sans effet apparent sur la multiplication des cellules hôtes, que l'urée 0,2 M inhibe très légèrement cette multiplication, cependant qu'en présence d'urée 0,3 M les cellules conservent une apparence normale pendant 24 h. L'effet de l'urée dépendant de la constitution génétique du virus, ces constatations permettent d'éliminer l'hypothèse selon laquelle cet effet dépendrait d'une altération du métabolisme cellulaire. Enfin, l'urée 0,3 M n'inactive pas les particules infectieuses libres : pas de baisse du titre en 7 h à 36°. Il résulte de cet ensemble de données que l'urée agit essentiellement et directement sur le développement du virus.

Si les cellules infectées sont laissées pendant 3 h en présence d'urée 0,3 M puis centrifugées et remises en suspension dans un milieu sans urée, le développement se poursuit avec un retard initial de 1 h environ par rapport au témoin traité de la même façon, mais le rendement final est le même. Si l'urée est ajoutée 3 h après l'infection, on constate que la vitesse de formation des virions diminue pendant environ 25 mn, puis reste constante pendant 2 h; la vitesse dépend naturellement de la concentration en urée.

Il est établi que l'eau lourde, qui renforce les effets des températures infra-optimales, augmente la durée de la phase primaire du développement viral. Ce retard, pour la souche de *rt* 38°,3, est de 4 à 5 h à 36°. Dans un milieu où la concentration de $D_2O$ est de 50 % et celle de l'urée 0,3 M, l'effet retardant propre de l'eau lourde est supprimé. On sait aussi que la deutération diminue les effets des températures supra-optimales sur le développement viral. L'effet inhibiteur de l'urée 0,2 M sur le développement à 36° de la souche de *rt* 38°,3 est supprimé presque entièrement par $D_2O$ à 50 %.

L'urée, comme les températures élevées, diminue la stabilité des ponts hydrogène. Les liaisons D étant plus stables que les liaisons H, il n'est pas surprenant que le remplacement d'un proton par un deutéron diminue les effets de l'urée sur la phase secondaire et qu'inversement l'urée diminue les effets de la deutération sur la phase primaire. L'ensemble des données expérimentales montre, en tout cas, que l'urée agit essentiellement sur le développement viral par le même mécanisme que les températures supra-optimales. D'une manière générale, on peut dire que si l'eau lourde est un psychromimétique, l'urée est un thermomimétique.

Le *p*-diéthylbenzamidodithiobiuret (G. 812) est actif dans la poliomyélite expérimentale de la Souris ([4]) et peut-être aussi dans la poliomyélite de l'Homme ([5]). Il n'inactive pas les particules infectieuses et ne modifie pas le développement viral ([6]). La très faible solubilité dans l'eau du composé rend compte de ces résultats négatifs. Les températures élevées, qui dépriment le développement viral, diminuent la sévérité des infections,

et l'on est en droit de se demander si l'activité du G. 812 n'est pas liée au radical thiobiuret, agissant, à l'instar de l'urée, comme thermomimétique. Le problème ne pourra être résolu qu'avec des corps de la même série, à la fois hydrosolubles et actifs sur l'animal.

Quoi qu'il en soit, l'urée inhibe le développement du poliovirus. L'analyse de son activité en fonction de la température et de la constitution génétique du virus, l'étude de l'antagonisme $D_2O$/urée autorisent la conclusion que l'urée agit comme une substance thermomimétique.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 469-477, 478-489 et 490-504.

(3) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 173-203.

(4) A. Girard, A. Ray, A. Vaisman, J. Eveno et H. Chaigneau, *Comptes rendus*, 251, 1961, p. 164; 2e *Symp. Intern. Chimiothérapie*, Naples, 1961.

(5) P. Sedallian, A. Bertoye, J. P. Garin, J. Dalmais, P. Vincent, M. Megard et M. Guillot, *Lyon Médical*, no 31, 1960, p. 193-198; A. Bertoye, A. Girard, M. Jeune, J. P. Garin, P. Vincent et J. Rondelet, 2e *Symp. Intern. Chimiothérapie*, Naples, 1961.

(6) J. Viallier, P. Vincent et J. Rondelet, 2e *Symp. Intern. Chimiothérapie*, Naples, 1961.

*(Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.)*

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1961.

(*Suite.*)

*Manipulations de botanique*, par Louis Genevès. Préface de Lucien Plantefol. Paris, Dunod, 1962; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Lucien Plantefol).

Bulletin du Muséum national d'histoire naturelle, 2e série, tome 33, fasc. 1, 1961 : *Travaux faits dans les laboratoires pendant l'année* 1960. Paris, Au Muséum; 1 fasc. 24,5 cm.

Histoire de la Pensée. III. École pratique des Hautes études, Sorbonne. *La révolution astronomique Copernic, Kepler, Borelli*, par Alexandre Koyré. Paris, Hermann, 1961; 1 vol. 21 cm.

Comptes rendus des séances de la Société de Biologie, Tome CLI, nos 8-9, 1957 : *Contribution à l'étude de l'action des rayons X sur des fibroplastes cultivés* in vitro, par M. Trabert-Van Der Maesen et J. Frederic. Tome CLIV, no 2, 1960 : *Contribution à l'étude histochimique des inclusions nucléaires dans l'épididyme du Chien*, par R. Lemaire. Tome CLIV, nos 8-9, 1960 : *Dosages cytophotométriques des acides désoxyribonucléiques dans des cellules traitées par le lithium en culture de tissus*, par R. Bassleer, S. Chèvremont-Comhaire. *Étude cytophotométrique et histoautoradiographique des effets de rayons X sur les acides désoxyribonucléiques de cellules vivantes en culture*, par C. M. A. Kuyper, Suzanne Liébecq-Hutter, S. Chèvremont-Comhaire; 4 tirages à part 24 cm.

*Disparition de la 5-hydroxytryptamine dans les granulations des glandes de la peau de* Discoglossus pictus *et de* Rana temporaria *après injection de réserpène*, par Suzanne Liébecq-Hutter et Z. M. Bacq, in *Experientia*, vol. XIV/5, 1958; 1 feuillet 21 cm.

*Étude de la vascularisation du rein de Coq*, par Y. Cuypers et R. Mouchette. Extrait des *Comptes rendus de l'Association des Anatomistes*, XLVe réunion, Gand, 30 mars-4 avril 1958; 1 feuille 24 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. LXXXVIII. *L'action antimitotique et caryoclasique de substances chimiques*. Montpellier 17-21 mai 1959. Extrait. *La préparation à la mitose et son inhibition*, par Maurice Chèvremont. Paris, au C. N. R. S., 1960; 1 fasc. 24 cm.

Bulletin de l'Académie royale de médecine de Belgique. VIe série, tome XXV, no 6 : *Contribution à l'étude du métabolisme et de la synthèse cytoplasmique d'acides désoxyribonucléiques en culture de tissus*, par Maurice Chèvremont, E. Baeckeland et S. Chèvremont-Comhaire. VIe série, tome XXV, no 10 : *Étude cytophotométrique des acides désoxyribonucléiques dans des cultures de fibroblastes traitées par la cystéamine*, par R. Bassleer et S. Chèvremont-Comhaire. Bruxelles, Imprimerie médicale et scientifique, 1960; 2 fasc. 24,5 cm.

*L'histoautoradiographie. Quelques applications en biologie cellulaire animale*, par E. BAECKELAND et MAURICE CHÈVREMONT, in *Bulletin de l'Institut agronomique et des Stations de recherches de Gembloux* (Belgique), hors série, vol. II, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

Biochemical Pharmacology, 1960, vol. 4 : *Contribution cytochimique et histoautoradiographique à l'étude du métabolisme et de la synthèse des acides désoxyribonucléiques dans des cellules animales cultivées* in vitro. I. *Études cytophotométrique et histoautoradiographique des A. D. N. dans des fibroblastes traités par le Myleran*, par MAURICE CHÈVREMONT, E. BAECKELAND et J. FREDERIC. *Contribution cytochimique et histoautoradiographique à l'étude du métabolisme et de la synthèse des acides désoxyribonucléiques dans des cellules animales cultivées* in vitro. II. *Étude des acides désoxyribonucléiques dans des cellules animales soumises vivantes à l'action de désoxyribonucléases neutre ou acide. Synthèse et accumulation cytoplasmiques d'A. D. N.*, par MAURICE CHÈVREMONT, E. BAECKELAND et S. CHÈVREMONT-COMHAIRE. London, Pergamon Press, 1960; 2 fasc. 24,5 cm (en langue anglaise).

Archives de Biologie A. S. B. L. Tome LXXI, fasc. 2, 1960 : *Effets du béryllium sur la croissance et l'ossification de phalanges embryonnaires de poulet, cultivées* in vitro, par R. BASSELEER, PH. CHEVALIER, F. DELOGE et CL. DESAIVE. Tome LXXII, fasc. 2, 1961 : *Contribution à l'étude du Caryotype chez le Poulet*, par J. FREDERIC. Tome LXXII, fasc. 3, 1961 : *Étude histoautoradiographique de l'incorporation d'uridine tritiée en culture de tissus dans des fibroblastes normaux ou soumis à l'action de substances antimitotiques*, par MAURICE CHÈVREMONT et E. BAECKELAND. Liège, Vaillant-Carmanne; 3 fasc. 24 cm.

*Le mécanisme de l'action antimitotique*, par MAURICE CHÈVREMONT. Extrait de *Pathologie-Biologie*, 1961, vol. 9, nos 7-8, *Xe Congrès international de Biologie cellulaire*; 1 fasc. 27 cm.

*La préparation à la mitose. Quelques modalités de son inhibition par des substances antimitotiques*, par MAURICE CHÈVREMONT. Extrait de *Chemotherapia*, vol. 2, nos 3-4, 1961. Bâle et New-York, S. Karger; 1 fasc. 25 cm.

Faculté des sciences de Paris. *Séminaire de Théorie du potentiel dirigé par Marcel Brelot, Gustave Choquet et Jacques Deny*, 4e année 1959-1960. *Séminaire P. Lelong*, 3e année 1961 *Analyse. Séminaire Schwartz*, 5e année, 1960-1961 : *Équations aux dérivées partielles et interpolation.* Paris, Secrétariat mathématique, 1961; 3 fasc. 27 cm (multic.).

*L'innervation de la peau du lézard* Anolis Roquet *Lacépède*, par RAOUL-MICHEL MAY. Extrait du *Bulletin de la Société zoologique de France*, Tome LXXIX, 1954, nos 2-3; 1 tirage à part 24 cm.

Les annales d'endocrinologie, tome 16, no 1, 1955 : *Action de l'ingestion de poudre de thyroïde sur la multiplication cellulaire dans l'encéphale des têtards de* Rana Temporaria, par RAOUL-MICHEL MAY et HÉLÈNE MUGARD, tome 16, no 3, 1955 : *Induction de la spermiogenèse dans des testicules atrophiés de souris hypophysectomisés par la greffe bréphoplastique d'une hypophyse sous leur albuginée*, par RAOUL-MICHEL MAY; 2 fasc. 24 cm.

Archives de zoologie expérimentale et générale, tome 94, 1956 : *Comparaison de l'innervation brachiale des céphalopodes* Octopus vulgaris *Lamarck et* Sepiola Rondeleti *Leach*, par ROGER MARTOJA et RAOUL-MICHEL MAY. Paris, C. N. R. S.; 1 fasc. 24,5 cm.

Archives de Biologie, Tome LXVII, fasc. 1, 1956 : *Action inductrice proliférative du tissu pulmonaire greffé sur les épithéliums.* I. *Action sur l'épithélium cornéen,* par PIERRE GANTER, RAOUL-MICHEL MAY et RAOUL KOURILSKY. II. *Recherches sur son mécanisme,* par PIERRE GANTER. Tome LXXI, fasc. 1959 : *Étude de l'eflet des ultrasons sur un infusoire cilié* paramecium caudatum, par HÉLÈNE MUGARD et PIERRE RENAUD. Liège, Imprimerie H. Vaillant-Carmanne; 3 fasc. 24,5 cm.

Bulletin biologique de la France et de la Belgique, tome XC, fasc. 4, 1956 : *Étude de la division et de la régénération chez deux* Ophryoglenidæ *d'eau douce* : Ophryoglena pectans *et* Deltophylum Rhabdoides, par HÉLÈNE MUGARD et LISE LORSIGNOL. Paris, Laboratoire d'évolution des êtres organisés et Presses universitaires de France; 1 fasc. 25 cm.

L'année thérapeutique et clinique en Ophtalmologie, tome VII, 1956 : *Les greffes dans la chambre antérieure de l'œil,* par RAOUL-MICHEL MAY; 1 fasc. 23,5 cm.

Comptes rendus de l'Association des anatomistes (XIV^e^ réunion, Leyde, 14-17 avril 1957). *Nouvelle technique de transplantation chez l'embryon de poulet : la greffe intraoculaire. Application à l'épiphyse,* par RAOUL-MICHEL MAY et MARIE-JEANNE THILLARD. (XLVI^e^ réunion, Montpellier, 22-26 mars 1959.) *L'action stimulante des venins des Vipera, Naja, Bitis, Echis, sur la croissance des fibres médullaires de l'embryon de poulet* in vitro, par RAOUL-MICHEL MAY et J. GUIMARD. *Déformations de la colonne vertébrale consécutives à l'épiphysectomie chez le poussin,* par MARIE-JEANNE THILLARD; 3 fasc. 24,5 cm.

La nature, n° 3 271, 1957 : *De l'induction embryonnaire à l'induction pathogène,* par RAOUL-MICHEL MAY. Paris, Dunod; 1 extrait 29 cm.

Archives d'anatomie microscopique et de morphologie expérimentale, tome 49, n° 4, 1960 : *Actions directes des rayons ultraviolets et X sur la croissance* in vitro *des fibres nerveuses de moelle irradiées d'embryons de poulet,* par JEAN-PIERRE DENÈFLE et RAOUL-MICHEL MAY. Paris, Masson; 1 fasc. 23,5 cm.

Pathologie. Biologie, vol. 7, n^os^ 11-12, 1959 : *Homogreffes et greffes bréphoplastiques,* par RAOUL-MICHEL MAY; *La croissance des éléments nerveux étudiée au moyen de leur greffe et de leur culture,* par RAOUL-MICHEL MAY; *Aspects chimiques de la dégénérescence nerveuse,* par RAOUL-MICHEL MAY; vol. 8, n^os^ 23-24, 1960 : *Les prix Nobel de médecine* 1960; *Le professeur P. B. Medawar,* par RAOUL-MICHEL MAY; *Le professeur F. Mac Farlane Burnet,* par ROGER ROBINEAUX; vol. 9, n^os^ 5-6, 1961 : *Anomalies de mitoses consécutives à l'imprégnation de poumons de souriceaux par des goudrons de tabac,* par RAOUL-MICHEL MAY et J. BOUCHARD ; vol. 9, n^os^ 7-8, 1961 : *L'huile de paraffine : agent vecteur des goudrons de tabac dans leur action sur la croissance des fibroblastes pulmonaires,* par B. COURTEY et J.-P. DENELLE. Paris, Expansion; 6 fasc. 27 cm.

*(A suivre.)*



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 JANVIER 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

---

## DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Bourg-la-Reine, Seine, le 26 janvier 1962, de M. **Paul Portier**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Léon Binet**.

## NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

*Notice nécrologique sur* FRANCESCO SEVERI,
par M. **René Garnier**.

Au Congrès international d'Amsterdam, en 1954, notre regretté correspondant Hermann Weyl a évoqué « le splendide développement de l'École Italienne » qui a conduit « de la théorie des courbes à celle des variétés algébriques » [1]. De cette extension, Castelnuovo et Enriques ont été les pionniers; mais c'est surtout à **Francesco Severi** que la théorie des surfaces algébriques doit sa structure actuelle. Tout a concouru à lui assurer ce rôle exceptionnel. D'abord — et par un privilège sans doute unique — son activité scientifique s'est poursuivie pendant soixante ans : Picard et Poincaré citent Severi et retrouvent ses résultats par des voies différentes, tandis que ses derniers Mémoires, publiés en 1961, se rapportent à des questions très actuelles. Mais, surtout, il faut reconnaître que durant sa longue carrière, Severi ne s'est jamais attaqué qu'à des problèmes difficiles, à ces questions dont la réponse oriente la recherche pour de longues années. Son intuition, qui en découvrait la solution la plus naturelle et la plus directe, ne peut être comparée qu'à sa puissance de travail, que l'âge — sinon la maladie — n'a jamais diminuée : toutes deux se situent au niveau le plus élevé. Dans toute la force du terme il fut, jusqu'à la fin, un grand serviteur de la Science et il laisse à tous un magnifique exemple.

L'Italie en est fière : son Jubilé, en 1950, prit toutes les proportions d'un événement national. MM. Bonomi, Président du Sénat, Gronchi, alors Président de la Chambre, De Gasperi, Président du Conseil, Sforza, Ministre des Affaires étrangères, .... envoyèrent des adresses. Quatorze nations y furent représentées par des personnalités scientifiques de premier plan. Notre cher Correspondant, G. Castelnuovo ouvrit la séance en ces termes : « Nous sommes ici pour célébrer un des plus grands Mathématiciens que l'Italie ait produits depuit cent ans » [2]. Et M. G. Gonella, Ministre de l'Instruction publique, qui présidait, annonça le dépôt d'un projet de loi relatif à l'Institut de Haute Mathématique, dont Severi devait être Président à vie.

Francesco Severi naquit à Arezzo le 13 avril 1879; il y fit ses études secondaires. Orphelin de père à neuf ans, il connut d'abord des années très dures. Une modeste bourse lui permit de s'inscrire à l'Université de Turin. Il se destinait à la carrière d'ingénieur; mais l'enseignement de Corrado Segre l'attira vers la Géométrie, et il eut sur sa vocation scientifique une influence décisive. Severi conserva toujours à son maître une profonde affection et une grande vénération; de son côté, selon Gino Fano [3], Segre avait reconnu très tôt, chez Severi, un jeune chercheur du plus grand avenir. En 1900, Severi soutient à Turin sa *tesa di laurea*. Assistant de D'Ovidio à Turin, d'Enriques à Bologne et de Bertini à Pise, il obtient en 1904 la chaire de Géométrie projective et descriptive à Parme; puis en 1905 il est nommé à Padoue. Il y restera 17 années, — dont il faut défalquer celles de la Grande Guerre — : engagé volontaire, il prend part aux batailles du val Lagarina, de l'Isonzo, de Gorizia, de Mondello et de Vittorio Veneto; il participe aux travaux des sections de tir et se trouve associé à la création du Service de repérage par le son. Il obtient une promotion pour mérite de guerre, deux autres pour mérites exceptionnels, et la croix de guerre avec deux citations, dont l'une *al valore*. En 1922, la Faculté des Sciences de l'Université de Rome demande son transfert, par application d'un décret concernant les personnalités *di alta e meritata fama*. Il y occupera successivement les chaires d'Algèbre, d'Analyse et de Géométrie supérieure. Et, comme l'a rappelé le Recteur Cardinali, l'Université de Rome lui reste reconnaissante d'avoir accepté les fonctions très lourdes de Recteur, dans des conditions difficiles, de 1923 à 1925 [4]. En 1939, il fonde à Rome l'Institut de Haute Mathématique, établissement consacré uniquement à la recherche, et dont les Cours ne conduisent à aucun examen, à aucun diplôme.

Ce qui caractérise l'œuvre de Severi, c'est un équilibre harmonieux entre ses dons d'Analyste et de Géomètre; de plus, chez lui intuition et réflexion vont de pair; et comme le remarque M. B. Segre, il s'y mêle aussi une formation philosophique et artistique, un « humanisme, » qui

assure l'unité de travaux très divers; par là, il évoque les grands artistes et penseurs toscans. Cette œuvre est d'une ampleur considérable, mais nous devons nous borner ici à en mentionner quelques sommets.

Les premières recherches de Severi appartiennent à la Géométrie énumérative; il y revint plusieurs fois au cours de sa carrière pour y consacrer d'importants Mémoires. Je citerai seulement une étude sur le principe de la conservation du nombre que Hilbert avait inscrit en 1900, dans sa liste célèbre de problèmes à résoudre. Severi réussit à définir des conditions irréductibles moyennant lesquelles le principe est valable.

En Géométrie projective, j'indiquerai une étude complète de la variété grassmannienne, image de l'ensemble des $S_k$ d'un $S_r$. C'est un instrument précieux pour l'étude de certaines questions d'Analyse, de Topologie ou de Géométrie algébrique abstraite. Une observation analogue s'applique à ses travaux sur la définition des variétés et sur des problèmes relatifs aux multiplicités d'intersections, dans un ordre d'idées très actuel.

Mais c'est surtout dans la Géométrie des surfaces et des variétés algébriques que Severi a obtenu les résultats les plus spectaculaires. Longtemps avant les travaux de Severi on pressentait que les surfaces possédant des intégrales de Picard (transcendantes) de 1<sup>re</sup> et de 2<sup>e</sup> espèces n'étaient autres que les surfaces irrégulières. Ce fut Severi qui le montra, et qui exprima le nombre de ces intégrales en fonction de l'irrégularité de la surface (1905); il y parvient en introduisant, notamment, deux notions fondamentales : celle de la série caractéristique d'une courbe d'un système continu, et celle de la fonction rationnelle, résidu d'une intégrale de 2<sup>e</sup> espèce — notions qui il y a quelques années, ont été généralisées par M. Kodaira. (On doit d'ailleurs rappeler que Castelnuovo était arrivé, indépendamment de Severi, au même résultat, par une belle méthode, toute différente, mais qui, à un certain moment, utilisait un résultat de Severi.)

Ce fut encore Severi qui, le premier, résolut le problème posé par E. Picard : déterminer les surfaces sur lesquelles les intégrales

$$\int A(x, y, z)\, dx + B(x, y, z)\, dy$$

sont du type algébrico-logarithmique.

Vers la même époque, Severi obtint sous une forme très générale le théorème de Riemann-Roch pour les surfaces, ainsi qu'une double extension, extrêmement remarquable, du théorème d'Abel. Deux ans après, en 1908, au Congrès de Rome, une Commission composée de Max Nœther, Henri Poincaré et Corrado Segre lui décernait la Médaille Guccia.

Il faudrait pouvoir insister sur la notion de courbe algébrique virtuelle, introduite par Severi, et qui a trouvé une interprétation topologique importante. Grâce à l'introduction de cette notion et à l'application d'un résultat fondamental de Picard, Severi a pu établir sur toute surface

algébrique l'existence d'une base additive finie pour l'ensemble des courbes algébriques de la surface. Cette notion a été retrouvée par Poincaré dans l'un de ses derniers travaux. La théorie de la base joue un grand rôle dans des questions de Topologie concernant les surfaces algébriques.

On doit encore à Severi l'introduction magistrale des séries et systèmes d'équivalence de variétés algébriques appartenant à une variété algébrique plus ample. Le problème, posé depuis longtemps, semblait inabordable. Pour édifier une théorie d'équivalence en respectant les propriétés de symétrie, de réflexivité et de transitivité, on se heurtait à des difficultés extrêmes. La théorie développée par Severi (1932) a trouvé de nombreuses applications en Topologie; elle peut s'étendre au cas où le corps fondamental est de caractéristique non nulle.

Severi a consacré des travaux importants à la Géométrie sur les variétés algébriques. Dans son Mémoire de 1909 il annonçait comme très probable l'existence d'une relation

$$P_a = i_r - i_{r-1} + \ldots + (-1)^{r-1} i_1$$

entre le genre arithmétique $P_a$ d'une variété $V_r$ et les nombres de ses différentielles de 1[re] espèce et de dimensions $r$, $r-1$, ..., 1. Il prévoyait d'ailleurs de grandes difficultés pour l'établissement de cette relation. Effectivement, elle n'a pu être démontrée qu'en 1954 par M. Kodaira, qui a dû utiliser des résultats de Poincaré, E. Cartan, Hodge, Kähler, Leray et de Rham. Dans ses derniers travaux (1960), Severi a indiqué une méthode de démonstration qui reste dans le cadre de la Géométrie italienne.

Les recherches sur les fonctions abéliennes ont pour origine les mémorables travaux de Poincaré et de Picard qui découvrit la première surface hyperelliptique. En 1906 notre Académie avait mis au concours la détermination explicite de toutes les surfaces dont les coordonnées peuvent s'exprimer par des fonctions hyperelliptiques de deux variables. Le prix Bordin fut attribué en 1907 à un Mémoire d'Enriques et de Severi, qui aux termes du rapporteur, G. Humbert, témoigne « de qualités géométriques de premier ordre ».

Lors de ses recherches sur les fonctions qui admettent un théorème d'addition, Painlevé avait rencontré des fonctions méromorphes de deux variables, pourvues seulement de trois couples de périodes. En 1945 Severi a envisagé le problème pour des fonctions de $\pi$ variables n'ayant qu'un nombre de systèmes de périodes inférieur à $2\pi$. Il a découvert ainsi les fonctions quasi abéliennes et les variétés correspondantes, dont il a fait une étude approfondie dans un long et beau Mémoire.

On doit aussi à Severi de brillantes recherches dans le domaine des fonctions de deux variables. Devant me limiter, je citerai seulement l'extension à deux variables du problème de Dirichlet, extension dont

Poincaré avait signalé la difficulté. Il faudrait mentionner aussi la généralisation du théorème de Morera, la classification des variétés algébriques par rapport aux transformations pseudo-conformes, l'interprétation géométrique du parallélisme de Levi-Civita.

Severi a écrit de nombreux Ouvrages didactiques; il y a exposé notamment, sous une forme très achevée, la théorie des courbes algébriques. Mais, parmi ces Ouvrages, il en est un qui occupe une place éminente dans toute la production scientifique contemporaine : ce sont les Leçons sur les *Séries, systèmes d'équivalence et correspondances algébriques sur les variétés algébriques* (1942), suivies de deux tomes sur la *Géométrie des systèmes algébriques sur une surface et sur une variété algébrique* (1958-1959). L'ensemble reproduit, avec des compléments, des leçons à l'Institut de Haute Mathématique. C'est, en quelque sorte, son testament scientifique, testament particulièrement émouvant, car son Auteur y a mis la dernière main dans les années de souffrance, testament particulièrement précieux pour tous ceux qui voudront aborder la théorie des surfaces algébriques. Sans oublier *les surfaces algébriques* d'Enriques, on peut dire que l'Ouvrage est pour les chercheurs un outil irremplaçable.

Ce fut d'ailleurs un Professeur incomparable. « Ceux qui, comme moi », nous dit M. Beniamino Segre (5) » ont eu le privilège d'assister à ses leçons, il y a bien des années, ne peuvent les oublier ... »; l'impression sur l'auditoire était profonde. « Cette même atmosphère, rendue en quelque sorte plus religieuse encore, je l'ai retrouvée non sans émotion — à mon retour en Italie après la guerre et à cet Institut de Haute Mathématique qu'il a fondé ». De ses élèves, beaucoup se sont distingués comme ingénieurs, physiciens ou mathématiciens; au nombre de ces derniers, on peut nommer, parmi ceux qui ne sont plus, Torelli, Comessati, Albanese, Gherardelli, Conforto. Et nous pourrions citer tel témoignage qui montrerait jusqu'où allaient sa sollicitude et sa très grande bonté pour ses anciens élèves.

L'activité de Severi s'étendait aux domaines les plus divers. Il fut ainsi directeur de la Faculté d'Ingénieurs de Padoue, Président de la Banque Populaire d'Arezzo, Vice-Président de la Commission nationale de l'U. N. E. S. C. O., agriculteur et architecte. Il prit une part active aux diverses réformes de l'enseignement. Comme conférencier, il abordait divers problèmes philosophiques, tout en se mettant à la portée de larges auditoires : il a traité, par exemple, de la Relativité, des rapports entre la Matière et l'Énergie, entre la Science et la Religion.

Il n'a jamais oublié ses relations avec G. Humbert et E. Picard, avec H. Poincaré et Painlevé, et, aux Congrès internationaux il aimait à prendre la parole en français. C'est en pensant à la France et à l'Italie qu'un jour à la Sorbonne, il fit une conférence sur l'esprit latin en Mathématiques (6). Ici même, nous nous rappelons encore comment, le 29 avril 1957, quelques

semaines après son élection comme Associé étranger, il exprima toute sa gratitude à l'Académie : il voyait dans son élection un resserrement des liens qui nous unissent à l'Académie des « Lincei ». Mais, déjà, il était très touché par la maladie, et ce fut sans doute une des dernières fois qu'il prit la parole en public. Deux mois après, il devait entrer en clinique, pour y subir de nombreuses opérations — et sans jamais recouvrer la santé.

Cependant il continuait à travailler, et le 5 avril 1960, notre Confrère M. Villat, recevait un article de Severi pour le *Journal de Mathématiques*. Sa force de résistance étonnait toujours les médecins, et d'autant plus qu'il endurait continuellement de vives souffrances; il les supporta avec toute la sérénité de sa foi chrétienne. Le 8 décembre dernier, il succomba soudain à une défaillance cardiaque. Ses obsèques eurent lieu le 11 à la chapelle de la Cité universitaire de Rome. Le Président de la Chambre, M. Leone; le Président du Conseil, M. Fanfani y assistaient. Au nom de l'Université de Rome, le Recteur, M. Ugo Papi, Associé étranger de l'Institut de France, mit en relief la personnalité exceptionnelle de Severi, et au nom de l'Institut Castelnuovo, M. Beniamino Segre salua en des termes particulièrement émouvants le Maître — dont il était un des disciples préférés.

Notre Académie s'associe au deuil de l'Italie. Elle exprime ses profondes condoléances à la famille de Francesco Severi, à l'Académie Nationale des « Lincei », à l'Académie Nationale des XL, à l'Académie Pontificale des « Nuovi » Lincei, à l'Université de Rome et à l'Institut de Haute Mathématique.

(1) *Proceedings of the international Congress of Mathematicians*, 1954, Noordhoff, Groningen, 1957; vol. I, p. 168.
(2) *Rendiconti di Matematica*, 5, vol. 10 (fasc. supplem.), 1951, p. 5.
(3) *Ibid.*, p. 67.
(4) *Ibid.*, p. 8.
(5) *Ibid.*, p. 17.
(6) *Revue Scientifique*, 73e année, 1935, p. 581.

## PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Robert Courrier** signale la présence de M. **John Falk**, Membre de l'Académie australienne des sciences. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

## CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

d'un « **International symposium on carbohydrate chemistry** » qui aura lieu à Birmingham, du 16 au 20 juillet 1962, sous les auspices de la « Chemical Society » de Londres;

du 3e INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS, organisé par la « Koninklijke Nederlandse chemische Vereniging », qui se tiendra à Amsterdam, du 20 au 25 juillet 1964;

de la XXIIe session de l'INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS qui doit se tenir à New-Delhi, Inde, du 14 au 22 décembre 1964.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 26 juin 1961 et enregistré sous le n° 14.218, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section d'économie rurale.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **LOUIS DE BROGLIE** dépose sur le Bureau l'*Annuaire pour l'an* 1962 publié par le BUREAU DES LONGITUDES.

M. **HENRI BESAIRIE** adresse en hommage à l'Académie la *Carte tectonique* à l'échelle 1/3 000 000 et la *Carte minière* à l'échelle 1/2 500 000, *de Madagascar*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **JACQUES BOURCART** :

*Contribution à l'étude du milieu meuble intercotidal* (*Côtes Charentaises*), par BERNARD CALLAME.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° CLAUDE BERNARD. *Einführung in das Studium der experimentellen Medizin* (*Paris*, 1865). Ins Deutsche übertragen von PAUL SZENDRÖ und biographisch eingeführt und kommentiert von KARL E. ROTHSCHUH, mit einem Anhang : *Zur Bibliographie des Schrifttums von und über Claude Bernard*, von RUDOLPH ZAUNICK.

2° Institut des parcs nationaux du Congo et du Ruanda-Urundi. *Beobachtungen an Giraffen in zoologischen Gärten und freier Wildbahn*, von DIETER BACKHAUS.

3° Id. Exploration du Parc national Albert. *Mission G. F. De Witte* (1933-1935). Fascicules 97, 98.

4° Id. *Mission J. de Heinzelin de Braucourt* (1950). Fascicule 6.

5° Id. (Deuxième série). *Mission Henri H. Mollaret*. Fascicules 11, 12.

6° Id. Exploration du Parc national de la Garamba. *Mission H. De Saeger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schoemaker, G. Troupin et J. Verschuren* (1949-1952). Fascicules 18 à 23, 25.

7° Id. Exploration du Parc national de l'Upemba. *Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssen, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fascicules 55, 59 à 64.

8° The Japan Society for testing materials. *Proceedings of the third Japan Congress on testing materials.*

9° Geological Survey of Japan. *Illustrated handbook of Japanese paleogene molluscs*, by KATURA OYAMA, ATSUYUKI MIZUNO and TORU SAKAMOTO.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante avec apport direct en l'absence de pertes de charge.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal dans le cas d'une cheminée déversante dans laquelle est recueilli directement un apport de débit, en négligeant les pertes de charge.

Dans une Note antérieure (¹), nous avons étudié les manœuvres rythmiques entraînant le déversement du volume maximal, en l'absence de pertes de charge, dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante à section constante, en supposant la longueur du seuil infinie.

Nous considérons le même problème en supposant que la cheminée recueille directement un débit supplémentaire $Q_a$ :

$$Q_a = f W_a = F V_a.$$

Nous appelons toujours $Q_0$ le débit maximal des turbines, et A la cote du seuil au-dessus du niveau statique, en posant

$$A = a Z_*, \qquad Z_* = V_0 \frac{T}{2\pi},$$

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{LF}{gf}}, \qquad Q_0 = f W_0 = F V_0.$$

1. L'instant initial choisi coïncide avec la fin du déversement, le débit des turbines étant nul; on a

$$Z = A, \qquad V = 0, \qquad W = -\frac{Q_a}{f} = -W_a.$$

Les équations générales donnent immédiatement

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} Z = A\cos\frac{2\pi t}{T} = a Z_* \cos\frac{2\pi t}{T}, \\ \quad = \frac{dZ}{dt} = -\frac{2\pi A}{T}\sin\frac{2\pi t}{T} = -a V_0 \sin\frac{2\pi t}{T}, \\ W = -\frac{F}{f}(V_a - V) = -\left[W_a + a W_0 \sin\frac{2\pi t}{T}\right]. \end{array}\right.$$

2. A l'instant $t_1$, les turbines appellent instantanément le débit $Q_0$, ce qui conduit à une loi de déplacement du plan d'eau de la forme

$$(2)\qquad Z = K_1 \sin\left[\frac{2\pi}{T}(t - t_1) + \varphi_1\right].$$

En posant $t'_1 = t_1/T$, on a les conditions suivantes, relative à l'instant $t_1$ :

$$Z = a Z_* \cos 2\pi t'_1, \qquad V = -a V_0 \sin 2\pi t'_1 - V_0.$$

On en déduit :

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{-a \cos 2\pi t'_1}{1 + a \sin 2\pi t'_1},$$

$$K_1 = -Z_* \sqrt{a^2 + 2a \sin 2\pi t'_1 + 1}.$$

La plus forte valeur de $K_1$ correspond à

$$\sin 2\pi t'_1 = 1, \qquad 2\pi t'_1 = \frac{\pi}{2}, \qquad t_1 = \frac{T}{4}.$$

On a, en retenant cette valeur de $t_1$ :

$$\varphi_1 = 0, \qquad K_1 = -(a+1) Z_*$$

et, pour $t > t_1$ :

$$(3) \quad \begin{cases} Z = (a+1) Z_* \cos \dfrac{2\pi t}{T}, \\ V = -(a+1) V_0 \sin \dfrac{2\pi t}{T}, \\ W = W_0 - W_a - (a+1) W_0 \sin \dfrac{2\pi t}{T}. \end{cases}$$

3. A un instant $t_2 > t_1$, le débit des turbines passe instantanément de $Q_0$ à 0, ce qui donne la loi suivante de déplacement du plan d'eau :

$$(4) \quad Z = K_2 \cos \left[ \frac{2\pi}{T} (t - t_2) + \varphi_2 \right],$$

avec les conditions relatives à l'instant $t_2$ :

$$Z = (a+1) Z_* \cos 2\pi t'_2, \qquad \text{avec} \quad t'_2 = \frac{t_2}{T},$$

$$V = -(a+1) V_0 \sin 2\pi t'_2 + V_0,$$

qui donnent

$$\operatorname{tg} \varphi_2 = \frac{(a+1) \sin 2\pi t'_2 - 1}{(a+1) \cos 2\pi t'_2},$$

$$K_2 = Z_* \sqrt{(a+1)^2 - 2(a+1) \sin 2\pi t'_2 + 1}.$$

La plus forte valeur de $K_2$ correspond à

$$\sin 2\pi t'_2 = -1, \qquad 2\pi t'_2 = \frac{3\pi}{2}, \qquad t_2 = \frac{3T}{4}.$$

Pour une manœuvre faite à cet instant, on a

$$K_2 = (a+2) Z_*, \qquad \varphi_2 = \frac{3\pi}{2}.$$

La loi du mouvement, pour $t > t_2$, devient

$$(5) \quad \begin{cases} Z = (a+2) Z_* \cos \dfrac{2\pi t}{T}, \\ V = \dfrac{dZ}{dt} = -(a+2) V_0 \sin \dfrac{2\pi t}{T}, \\ W = -(a+2) W_0 \sin \dfrac{2\pi t}{T} - W_a. \end{cases}$$

4. Le plan d'eau atteint le seuil du déversoir à l'instant $t_3$ où $Z = A$ et l'on a

$$\cos 2\pi t'_3 = \frac{a}{a+2}, \qquad \text{avec} \quad t'_3 = \frac{t_3}{T}.$$

Le débit qui arrive par le canal d'amenée, à cet instant $t_3$, est égal à

$$fW_3 = 2Q_0\sqrt{a+1} - Q_a.$$

Le débit déversant initial, à l'instant $t_3$, est égal à

$$fW_3 + Q_a = 2Q_0\sqrt{a+1}.$$

Pendant le déversement, on a

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + A = 0,$$

$$fW = fW_3 - \frac{gfA}{L}(t - t_3) = 2Q_0\sqrt{a+1} - Q_a - \frac{gfA}{L}(t - t_3).$$

Le débit déversant a pour valeur :

$$fW + Q_a = 2Q_0\sqrt{a+1} - \frac{gfA}{L}(t - t_3).$$

La durée totale du déversement est donc

$$\theta = \frac{2LQ_0}{gfA}\sqrt{a+1}$$

ou

$$\frac{\theta}{T} = \frac{\sqrt{a+1}}{\pi a}$$

Le volume total déversé est égal à

$$\Omega_d = \int_{t_3}^{t_3+\theta}(fW + Q_a)\,dt = \frac{2LQ_0^2}{gfA}(1+a)$$

ou

$$\frac{\Omega_d}{Q_0 T} = \frac{a+1}{\pi a}.$$

5. On voit qu'en l'absence de pertes de charge, les résultats concernant la cheminée déversante recevant le débit d'apport $Q_a$ sont rigoureusement identiques à ceux qui correspondent à une cheminée sans apport, pour un même débit $Q_0$ des turbines. La succession des manœuvres s'effectue aux mêmes instants, suivant le même rythme : elle conduit aux mêmes valeurs de la durée totale de déversement et du volume déversé.

(*) Séance du 22 janvier 1962.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3558.

ETHNOMYCOLOGIE. — *Une investigation sur les Champignons sacrés des Mixtèques.* Note de MM. **Roger Heim** et **Robert Gordon Wasson.**

En juillet 1960, l'un de nous (R. G. W.), accompagné de l'ethnologue Robert Ravicz, avait entrepris un voyage dans la Mixteca, partie occidentale de l'État d'Oaxaca, au Mexique méridional, afin de rechercher les vraisemblables survivances du culte des Champignons sacrés en cette région qui fut l'un des plus importants territoires où s'épanouirent les grandes civilisations du Mexique à l'époque précortésienne. Le travail récent de R. Ravicz ([1]) établit les comparaisons entre les rites découverts par les deux ethnologues américains, dans la région de Juxtlahuaca (1500 m d'altitude), en la Mixteca occidentale, s'appliquant à l'usage du *Psilocybe mexicana* Heim que nous avons reçu des environs de cette localité (notamment de San Pedro Chayuko) et déterminé, et ceux qui furent mis en évidence par V. P. et R. G. Wasson, puis par les auteurs de la présente Note ([2]) dans diverses autres contrées du Mexique. C'est encore dans la petite ville de Juxtlahuaca que la rencontre d'un Indien, bon observateur, nommé Agapito, orienta en outre les investigations selon une direction précise et nouvelle. Ce marchand ambulant fit état de l'existence, dans une autre partie, plus centrale et plus élevée, de la Mixteca, au Sud de Tlaxiaco, d'un champignon tout différent mais au même pouvoir divinatoire qui croît depuis la fin de juillet jusqu'aux derniers jours du mois d'août, et dont les effets se conservent pareillement pendant deux ou trois mois dans les échantillons desséchés. L'absorption de deux spécimens suffirait, d'après cette relation, pour provoquer les manifestations recherchées, et cette ingestion doit se faire après le sommeil de la nuit, au petit matin. Au bout d'une demi-heure, selon Agapito, l'expérimentateur entend des voix à condition de fermer les yeux. La surprise est telle qu'on cherchera autour de soi d'où de semblables échos pourraient provenir. Les voix persistent quelque demi-heure, et répondent aux questions qu'on leur pose. Ces premières indications méritaient donc d'être rapprochées de celles sur lesquelles nous nous sommes longuement étendus depuis 1953 ([2]) et qui s'appliquent au pouvoir psychotropique indiscutable de plusieurs espèces de Psilocybes et d'un Strophaire, ou *teonanácatl* des Aztèques, formes presque toutes nouvelles alors pour la science ([2]), ([3]), mais cependant utilisées déjà bien avant l'arrivée des Espagnols et même l'ère chrétienne en certains pays du Mexique (mazatèque, zapotèque, mixe, chatino, nahuatl, totonaque, tarasque, etc.). On sait que de ces Agarics, cultivés au Muséum de Paris à partir de 1953 ([4]), ont été isolés deux corps indoliques ([5]) à effets psychodysleptiques ([6]) identiques à ceux des Champignons eux-mêmes, la psilocybine et la psilocine, dont la synthèse a été réalisée par Albert Hofmann et ses collaborateurs ([7]). Mais les propos

d'Agapito laissaient supposer que le champignon mixtèque, ses usages, les circonstances qui entourent son utilisation, étaient notablement différents de ceux auxquels jusqu'ici nous avions eu affaire.

Dans les premiers jours d'août 1961, les deux auteurs de cette Note, accompagnés de Robert Ravicz, arrivaient au village mixtèque de San Miguel Progreso, précédemment San Miguel Chicahuaxtla, et autrefois San Miguel Siete Ríos, où Agapito possède deux petites cases dont l'une nous abrita. Les habitations de ce hameau, peuplé de purs Mixtèques, à 2 200 m d'altitude environ, sont construites en troncs d'arbres et dispersées sur un terrain accidenté, exposées à un grandiose panorama, sur la pente inférieure d'une colline boisée, couverte surtout de pins, de chênes et quelques autres feuillus, tout près de la route qui va de Tlaxiaco au village triqui de Chicahuaxtla, situé à 8 km de San Miguel dans la direction du Pacifique.

Nous eûmes la bonne fortune de recueillir avec notre hôte, sur la terre, dans la forêt clairsemée et les pâtures voisines, au milieu des herbes, les deux petites espèces (2 à 3 cm de diamètre) utilisées selon les dires d'Agapito, toutes deux, sessiles, appartenant au genre *Lycoperdon* [8].

L'une d'elles, appelée en mixtèque *ši'i wa*, c'est-à-dire *hongo de primera*, ou champignon de premier ordre, mérite, selon l'un de nous, d'être décrite comme espèce nouvelle, sous le nom de *Lycoperdon mixtecorum* Heim. Elle est caractérisée par un revêtement exopéridial non échinulé mais densément carrelé-pustuliforme, à éléments bombés de 1/3 à 1 mm environ de diamètre à l'état sec; les spores, sphériques, de 7,8 à 10 μ ornements inclus (5,9 à 7,7 excl.), remarquablement muriquées, très pâles, présentent cinq membranes distinctes, dont une épaisse périspore caduque occupée en grande partie par des tubercules spiniformes obtus; la gléba, lâchement cotonneuse, d'un fauve à peine violeté, est faite de filaments de capillitium relativement étroits (2 à 6 μ) et le plus souvent à contour régulièrement rectiligne. La base stérile, peu développée, jaune citrin suborangée, est formée de cellules relativement grandes et quelque peu orientées radialement.

L'autre champignon, *ši'i sawa*, ou *hongo de medio*, ou champignon de seconde qualité, appartient à l'espèce *Lycoperdon marginatum* Vitt. (= *L. papillatum* sensu Hollos, *cruciatum* Rostk., *separans* Peck, *calvescens* Berk. et C.) caractérisée d'abord par son exopéridium aisément séparable en plaques, couvert d'aiguillons pyramidaux qui forment parfois un carrelage continu et atteignent 1-1,5 mm de hauteur à l'état sec; ces éléments se montrant toujours plus ou moins contigus vers la partie moyenne du piléus sont marqués individuellement sur le sec de quelques arêtes obliques (4-6) qui peuvent même se grouper en faisceaux d'arcs-boutants, ceux-ci libres sauf en leur point sommital de conjonction; l'endopéridium, brun ocre, est subtilement farineux; les spores, petites, sphériques, de 3,6 à 5 μ de diamètre, probablement à quatre téguments, à appendice étroit de 2,2 μ de long, persistant le plus souvent, *apparaissent*

lisses sous un objectif à immersion ordinaire, mais semblent, en vérité, délicatement marquées de filiformes verrues de 0,5 μ de hauteur, incluses dans une mince périspore; la gléba, légère, finement laineuse-cotonneuse, est de teinte ocre beige, composée d'un capillitium à filaments irréguliers, noduleux, variqueux, relativement étroits en général, 2 à 4 μ, renflés çà et là (5-15 μ) et parfois accompagnés de corps grossièrement sacciformes, utriformes, ou globuleux, atteignant 30 à 50 μ de longueur ou de diamètre, à membrane assez épaisse et réfringente de même nature que le capillitium, et rappelant quelque peu les pseudobasides que nous avons décrites chez les Podaxon ([9]); la base stérile, étroite, à cellules de dimensions moyennes, est subconcolore à la gléba. Cette espèce est encore caractérisée sur le sec par sa forte odeur excrémenteuse.

Les essais d'absorption auxquels se livrèrent trois des participants conduisirent à des résultats contradictoires. A deux reprises, l'un de nous (R. G. W.) n'éprouva aucun effet dans les conditions requises. Par contre, Agapito déclara : « Me dormí hora o hora y media, y me habló entonces. Dijo que iba a enfermarme, pero que iba a sanar » ([11]). Il nous affirma qu'il avait pu « parler avec le champignon ». Seule, une récolte plus abondante de ces vesses-de-loup permettrait de réaliser des expériences sérieuses et préciser si véritablement le champignon possède des propriétés narcotiques.

Cependant, d'autres habitants de San Miguel nous ont bien confirmé l'usage de ces espèces, mais il n'apparaît pas clairement qu'ils acceptent tous de les considérer comme des agents divinatoires, voire oniriques. C'est plutôt en raison de prétendus effets curatifs qu'ils les apprécient. D'autre part, ils ignorent dans cette région l'usage des *teonanácatl* utilisés chez d'autres peuples d'Indiens et même, comme nous l'avons signalé plus haut, dans la partie occidentale de la Mixteca. Nous pensons toutefois que le culte des Champignons sacrés, propre aux Psilocybes véritablement hallucinogènes, a pu se prolonger dans une contrée de haute altitude où ceux-ci n'existaient pas et où des espèces remplaçantes, mais peut-être purement rituelles, ont pu jouer un rôle similaire mais factice.

L'intérêt des Lycoperdons en médecine ou en sorcellerie indigènes n'est d'ailleurs pas un exemple exceptionnel, même pour les régions mésoaméricaines. L'un de nous (R. H.), accompagné de R. Cailleux, a pu recueillir le 10 août 1961 au cours d'une expédition ultérieure dans le pays totonaque, à l'Est de la province mexicaine de Hidalgo, dans la région accidentée de Pahuatlán et de Xolatla, au Nord-Est de Tulancingo' le *Calvatia lilacina* (Berk. et Mont.) [= *C. cyathiformis* (Bosc)] utilisé ici sous le nom de *hongo de calaveras* ([11]) dans le but d'arrêter les hémorragies par cicatrisation — ce qui s'explique parfaitement par la nature éminemment cotonneuse de la gléba —, de même qu'il a enregistré cet usage, à partir de ce champignon aux affinités pantropicales, en République Centrafricaine (Oubangui-Chari).

([1]) R. Ravicz, *Ann. del I. N. A. H.*, Mexico, 13, 1960, p. 73.

([2]) R. E. Schultes, *Botan. Mus. Leafl.*, 7, nº 3, 1939; *Amer. Anthrop.*, 42, 1940, p. 429; V. P. et R. G. Wasson, *Mushrooms Russia and History*, New-York, 1957; R. Heim et R. G. Wasson, *Les Champignons hallucinogènes du Mexique*, Paris, 1958; G. Stresser-Péan et R. Heim, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1155; *Rev. de Mycol.*, 26, nº 3, 1961, p. 173; R. G. Wasson, *Botan. Mus. Leafl.*, 19, nº 7, 1961, p. 137.

([3]) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 965 et 1389; 244, 1957, p. 695; 245, 1957, p. 1761; R. Heim et R. Cailleux, *ibid.*, 249, 1959, p. 1842; *in* R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*; R. Singer, *Mycol.*, 50, 1958, p. 239; R. Singer et Al. H. Smith, *ibid.*, 1958, p. 262.

([4]) R. Heim et R. Cailleux, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3109; *in* R. Heim et R. C. Wasson, *loc. cit.*

([5]) A. Hofmann, R. Heim, A. Brack et H. Kobel, *Experientia*, 14, 1958, p. 107; R. Heim et A. Hofmann, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 557; A. Hofmann, R. Heim, A. Brack, H. Kobel, A. Frey, H. Ott, Th. Petrzilka et F. Troxler, *Helvet. Chim. Acta*, 42, fasc. 15, 1959, p. 1557; etc.

([6]) V. P. et R. G. Wasson, *loc. cit.*; R. Heim, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 597; J. Delay, P. Pichot, T. Lemperière, P. J. Nicolas-Charles et A.-M. Quétin, *in* R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*, 1958; A.-M. Quétin, *La Psilocybine en psychiatrie clinique et expérimentale* (*Thèse Doct. Méd.*, 1960).

([7]) A. Hofmann, A. Frey, H. Ott, Th. Petrzilka et F. Troxler, *in* R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*

([8]) Il est à noter que le *Lycoperdon piriforme* Schaeff., commun dans les régions élevées et boisées du Mexique, l'est encore dans la forêt autour de San Miguel Progreso, sur bois pourri, mais qu'il n'est pas utilisé par les Indiens. Les vesses-de-loup portent le nom de *teonanatsin* en nahuatl.

([9]) R. Heim, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1182.

([10]) En français : « Je me suis endormi une heure ou une heure et demie, et (le champignon) m'a parlé alors, disant que j'allais être malade, mais que je guérirai ».

([11]) Littéralement : champignon tête de mort.

PALÉOBOTANIQUE. — *Caractéristiques paléobotaniques des faisceaux du terrain houiller du Nord de la France.* Note (*) de M. **Paul Corsin.**

En 1919, P. Bertrand ([1]) a publié les *Zones végétales du terrain houiller du Nord de la France*, mais d'une part des progrès dans l'étude des plantes fossiles ayant été réalisés, d'autre part la division du Houiller en faisceaux ayant été modifiée ([2]), il devenait intéressant de reprendre la distribution des principales espèces fossiles ([3]) dans ces terrains qui comprennent le Namurien et une partie du Westphalien.

Namurien. — On y distingue l'assise de Bruille, à la base, surmontée par l'assise de Flines.

*Assise de Bruille.* — Elle se divise en deux faisceaux : celui de Saint-Georges surmontant le faisceau stérile.

1. *Faisceau stérile* : il est essentiellement marin et par suite très pauvre en plantes fossiles. Cependant il paraît caractérisé par la présence de *Mariopteris laciniata* Pot. et d'*Imparipteris* (*Neuropteris*) *antecedens* Stur (sondage du Château) ([4]). Le *Lepidodendron veltheimi* Sternb., fréquent dans l'étage sous-jacent, y persiste. Enfin c'est vers le milieu de cette zone que débute l'*Imparipteris schlehani* Stur. Espèces satellites : *Asterocalamites* et peut-être *Sphenophyllum tenerrinum* Ettingshausen.

2. *Faisceau de Saint-Georges* : il est encore pauvre en espèces et en individus. On y trouve en relative abondance le *Senftenbergia* (*Pecopteris*) *aspera* Brong. qui débute dans le faisceau sous-jacent. L'*Imparipteris schlehani*, assez fréquent (au-dessus de la veine Saint-Georges), n'a cependant pas là son maximum d'abondance. On peut y recueillir le *Mariopteris mosana* Will. (au-dessus de Saint-Georges).

C'est donc l'association *Senftenbergia aspera*, *Imparipteris schlehani*, *Mariopteris mosana* qui caractérise le faisceau de Saint-Georges.

Espèces satellites : *Diplotmema* (*Sphenopteris*) *hollandica* Goth. et Jongm., *Renaultia* (*Sphenopteris*) *gracilis* f. *zeilleri* J. Danzé.

*Assise de Flines.* — Elle renferme les faisceaux de Marie à la base, d'Olympe au sommet et se termine par le niveau marin de Laure.

3. *Faisceau de Marie* : Il n'est pas encore très riche en espèces. Le *Senftenbergia aspera* s'y montre toujours abondant. On y rencontre les *Mariopteris mosana* et surtout *acuta* Brong., le premier s'éteignant dans la base du faisceau d'Olympe, le second apparaissant dans l'assise de Flines. L'*Imparipteris schlehani* est assez abondant, le *Diplotmema hollandica* également. Enfin on y trouve *Diplotmema hœninghausi* Brong. qui est apparu vers le sommet du faisceau de Saint-Georges.

Le faisceau de Marie est donc caractérisé par l'association suivante : *Senftenbergia aspera*, *Mariopteris mosana* et *acuta*, *Diplotmema hœninghausi*, *Imparipteris schlehani* et *Diplotmema hollandica*.

Espèces satellites : *Sigillaria bretoni* P. Corsin, *Sig. rugosa* Brong., *Sig. elegantula* Weiss et *Asterophyllites longifolius* Sternb.

4. *Faisceau d'Olympe* : A partir d' « Olympe » la flore est déjà plus variée. L'*Imparipteris schlehani*, le *Diplotmema hœninghausi* et le *Mariopteris acuta* sont très abondants dans ce faisceau qui constitue, avec la base de l'assise de Vicoigne (Modeste), leur zone de maximum de fréquence. L'*Alethopteris lonchitica* Schl. qui a débuté dès la base du faisceau de Marie se rencontre assez souvent dans le faisceau d'Olympe tandis que le *Lonchopteris eschweileriana* Andrae et l'*Alethopteris valida* Boulay, apparus dans la base de l'assise de Flines, n'y sont pas encore fréquents. Enfin le *Senftenbergia aspera* qui s'éteint à « Laure » est là très rare.

C'est donc l'association : *Imparipteris schlehani, Diplotmema hœninghausi, Mariopteris acuta, Alethopteris lonchitica* et surtout l'abondance des trois premières espèces qui permettent de caractériser ce faisceau.

Espèces satellites : *Asterophyllites longifolius, Sphenopteris laurenti* Andrae, *Sigillaria rugosa, Sig. bretoni, Sig. elegans* Sternb., *Sig. ovata* Sauv.

Westphalien. — Au-dessus du Namurien on a, en superposition ascendante, les assises de Vicoigne, d'Anzin et de Bruay qui constituent le Westphalien du Nord de la France où la flore est très variée.

*Assise de Vicoigne.* — Elle a pour limite supérieure le niveau marin de Poissonnière et se divise en deux faisceaux : celui de Modeste à la base et de Chandeleur au sommet.

5. *Faisceau de Modeste* : C'est incontestablement l'*Alethopteris lonchitica* qui est la plante la plus fréquente de ce faisceau, mais on y recueille également *Mariopteris acuta, Lonchopteris eschweileriana* et *Alethopteris valida.* Là le *Diplotmema hoeninghausi* et l'*Imparipteris schlehani* diminuent d'importance, par contre on assiste à la multiplication d'*Imparipteris heterophylla* Brong. et de *Paripteris* (*Neuropteris*) *gigantea* Sternb. qui débutent dans la base du faisceau d'Olympe mais y sont rares.

Le faisceau de Modeste est donc caractérisé par l'association : *Alethopteris lonchitica, Mariopteris acuta, Lonchopteris eschweileriana* et *Alethopteris valida.*

Espèces satellites : *Tetralmema* (*Sphenopteris*) *furcata* Brong., *Sphenopteris laurenti, Sigillaria rugosa, Sig. elegans, Sig. ovata, Asterophyllites longifolius* et *Sphenophyllum cuneifolium* Sternb.

6. *Faisceau de Chandeleur* : Dans ce faisceau l'*Alethopteris lonchitica* est en légère décroissance, il s'éteindra pratiquement peu au-dessus du niveau marin de Poissonnière; par contre cette zone voit l'apogée de l'*Alethopteris valida* et du *Lonchopteris eschweileriana.* Le *Lonchopteris rugosa* Brong., apparu dès la base du faisceau de Modeste où il constitue une rareté, est là déjà assez abondant. Le *Mariopteris acuta* y persiste et même parfois s'y révèle assez fréquent. Enfin on trouve souvent dans ce faisceau les *Mariopteris muricata* Schl. et *daviesi* Kidst.

On peut donc qualifier le faisceau de Chandeleur de zone aux *Alethopteris lonchitica* et *valida*, aux *Lonchopteris rugosa* et *eschweileriana*, aux *Mariopteris muricata* et *daviesi*.

Espèces satellites : Outre ces espèces du faisceau précédent il faut citer : *Paripteris gigantea*, *Imparipteris heterophylla* et *Imp. obliqua* Brong.

*Assise d'Anzin*. — Cette assise a pour limite supérieure le niveau marin de Rimbert et se divise en : faisceau de Meunière à la base, faisceau de Pouilleuse au sommet qui sont séparés par le niveau marin de Wingles.

7. *Faisceau de Meunière* : Dans ce faisceau on voit l'apogée du *Lonchopteris rugosa* qui ensuite décroîtra jusqu'à Rimbert pour s'éteindre peu après ce niveau marin. Le *Lonchopteris eschweileriana* s'y montre assez fréquent, il disparaitra sensiblement au niveau marin de Wingles. L'*Alethopteris valida* est en décroissance tandis que l'*Alethopteris davreuxi* Brong., connu depuis la base du faisceau de Modeste, va doucement vers un maximum qui se situe dans le faisceau supérieur. Le *Mariopteris muricata* y est encore fréquent de même que le *Mariopteris daviesi* qui s'éteint à la base du faisceau de Pouilleuse. Enfin *Senftenbergia volkmanni* Sauv. apparu dès le sommet d'Olympe est là déjà abondant. On y trouve encore fréquemment *Imparipteris heterophylla*, *Paripteris gigantea*, *Senftenbergia pennaeformis* var. *minor* Dalinval, *Sphenophyllum myriophyllum* Crép., *Sigillaria elongata* Brong., *Sig. scutellata* Brong., mais toutes ces espèces débordent largement le faisceau de Meunière vers le haut.

C'est donc l'association et la fréquence de *Lonchopteris rugosa*, *L. eschweileriana*, *Mariopteris daviesi* et *Senftenbergia volkmanni* qui caractérisent le mieux le faisceau de Meunière.

8. *Faisceau de Pouilleuse* : Là se situe l'apogée d'*Alethopteris davreuxi* qui disparaîtra très haut juste au-dessus de « Six-Sillons ». Notons que dans ce faisceau on trouve en assez grande abondance : *Lonchopteris rugosa*, *Senftenbergia volkmanni*, *S. pennæformis* var. *minor*, *Paripteris gigantea*, *P. pseudo-gigantea* Pot., *Mariopteris muricata*, qu'à son sommet on voit apparaître avec une certaine fréquence : *Imparipteris flexuosa* Brong., *I. tenuifolia* Schl., *Mariopteris sauveuri* Stur, *M. nervosa* Brong. et qu'un grand nombre de plantes y débutent mais sont très rares, ce sont notamment : *Alethopteris serli* Brong., *Imparipteris attenuata* Lind. et Hut. (= *I. rarinervis* auctor), *Paripteris scheuchzeri* Hoffm., *Mariopteris latifolia* Brong., *Bertrandia* (*Pecopteris*) *avoldensis* Stur, *Crossotheca Bourozi* J. Danzé, *Asolanus camptotænia* Wood. On y remarque encore une profusion des *Diplotmema neuropteroides* Boul. et *striata* Goth. à grandes pinnules.

Ce faisceau peut être caractérisé par l'association : *Alethopteris davreuxi*, *Lonchopteris rugosa*, *Senftenbergia volkmanni* et *Mariopteris sauveuri*.

*Flore des environs de « Rimbert »*. — Elle comprend en abondance des *Mariopteris sauveuri*, des *Imparipteris flexuosa*, des *Paripteris pseudo-*

*gigantea* et *linguæfolia* Bertr., des *Diplotmema striata* et *neuropteroides* à grandes pinnules, des *Reticulopteris münsteri* Eich. et des *Sphenophyllum myriophyllum*.

*Assise de Bruay*. — Dans cette assise rentre toute la partie du terrain houiller du Nord de la France supérieure à l'horizon marin de Rimbert. Elle se divise en : faisceau de Six-Sillons (limite supérieure : tonstein Patrice), faisceau d'Ernestine (lim. sup. : tonstein Talence), faisceau de Dusouich (lim. sup. : tonstein Ulric) et faisceau d'Edouard. On y distingue deux flores : la flore de « Six-Sillons » et celle des trois autres faisceaux.

9. *Faisceau de Six-Sillons* : On voit pratiquement apparaître, dans ce faisceau, les *Crossotheca* (*C. crepini* Zeil., *C. boulayi* Zeil.), les *Myriotheca* (*M. desailly* Zeil., *M. monomakhoffi* J. Danzé) et les *Discopteris* (*D. opulenta* J. Danzé, *D. bertrandi* J. Danzé); ces trois genres ont sensiblement leur maximum d'abondance là ainsi que dans le faisceau d'Ernestine. On y trouve encore très fréquemment les plantes qui caractérisent les environs du niveau de Rimbert.

On peut donc dire que ce faisceau est la zone à *Imp. flexuosa*, *Par. pseudogigantea*, *Mar. sauveuri*, *Reticulopteris münsteri*, *Diplotmema striata* et *neuropteroides* à grandes pinnules et qu'il est en outre caractérisé par l'apparition des *Crossotheca*, *Myriotheca* et *Discopteris*.

10. *Faisceaux d'Ernestine, Dusouich et Edouard* : La flore de ces trois faisceaux est sensiblement la même au point de vue des espèces et de leur fréquence. On y trouve en abondance *Linopteris sub-Brongniarti* G. E., connu de manière sporadique depuis la base du faisceau de Modeste mais qui explose littéralement à partir d'Ernestine, *Imparipteris attenuata*, *Paripteris scheuchzeri*, *Alethopteris serli*, *Mariopteris latifolia*, *M. nervosa*, *Bertrandia avoldensis*, *Diplotmema leonardi* Bertr.

Espèces satellites : *Diplotmema striata* à petites pinnules, *D. nummularia* Gut., *Eremopteris artemisiaefolioides* Crép., *Hymenophyllites quadridactylites* Gut., *Oligocarpia brongniarti* Stur, *Renaultia chærophylloides* Brong., *Sigillaria tessellata* Brong., *S. mamillaris* Brong., *S. principis* Weiss, *S. lævigata* Brong. et *Asolanus camptotænia*.

Espèces apparues dans ces trois faisceaux : *Alethopteris grandini* Brong., *A. pontica* Zeil., *Pecopteridium lerati* Buisine, *P. vermeleni* Buis., *Desmopteris longifolia* Presl, *Dicksonites potieri* Zeil., *Eremopteris zamioides* Bertr., *Tæniopteris zeilleri* Bertr., *Lepidodendron jaraczewskii* Zeil., *Ulodendron haidengeri* Ettingsh., *Annularia sphenophylloides* Zenk., *Annularia stellata* Schl., *Sphenophyllum majus* Bronn, *Sphenophyllum emarginatum* Brong.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) *Comptes rendus*, 168, 1919, p. 780.

(2) A. Bouroz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2050.

(3) P. Danzé-Corsin, *Et. Géol. pour l'Atlas Top. Sout.*, H.B.N.P.C., I, 1, 1953; J. Danzé, *Ibid.*, I, 2, 1956; A. Dalinval, *Ibid.*, I, 3, 1960; M. Buisine, *Ibid.*, I, 4, 1961.

(4) J. Chalard, *Ibid.*, III, 1, 1960.

(*Institut de la Houille de l'Université de Lille, 23, rue Gosselet.*)

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

### ARITHMÉTIQUE. — *Affinité d'ordre r d'un système diophantien linéaire rationnel.* Note (*) de M. EUGÈNE EHRHART, présentée par M. René Garnier.

Le nombre N de solutions d'un tel système est un polynome mixte du rapport d'affinité. Il satisfait une relation de récurrence et a une fraction génératrice. N et N' de deux systèmes strict et large correspondants sont liés simplement.

*Définition et notations.* — Soient $OX_1$, $OX_2$, ..., $OX_k$ axes d'un réseau à $k$ dimensions et $n$, $r$ des entiers positifs ($r \leq k$). *Faire une affinité* $(r, n)$, *d'ordre r et de rapport n, c'est multiplier par n les r premières coordonnées de tout point.* Les affinités homothétique, planaire et axiale ($r=k$, $r=1$, $r=k-1$) ont été traitées dans les Notes précédentes [1]. $\varepsilon_a = 1$ ou 0, suivant que $a$ divise $n$ ou non. $\{\pi(i)\}$ désigne le polynome ordonné $\pi(i)$, où toute puissance $i^s$ est remplacée par $i_{n-s}$.

*Produit caractéristique* $\pi(t)$ *d'un polyèdre.* — Soit P un polyèdre $k$-dimensionnel convexe, rationnel dans un réseau à $k$ dimensions, $P_n$ le polyèdre déduit de P par l'affinité $(r, n)$ et P′ la projection de P sur $(OX_{r+1}, OX_{r+2}, \ldots, OX_k)$ parallèlement à $H(OX_1, OX_2, \ldots, OX_r)$. Les sections de P et de $P_n$ par l'hyperplan parallèle à H mené par $M_1$, un des $i'$ points entiers intérieurs à P′, se correspondent dans l'homothétie entière $(M_1, n)$ et ont donc un produit caractéristique $\pi_1(t)$ [36]. $\pi(t)$ est le plus petit commun multiple des polynomes $\pi_1(t)$, $\pi_2(t)$, ..., $\pi_{i'}(t)$.

THÉORÈME 1. — *Soit* $P_n$ *déduit par l'affinité* $(r, n)$ *du polyèdre k-dimensionnel convexe* P, *rationnel dans un réseau à k dimensions et* $\pi(t)$ *son produit caractéristique. Le nombre* $i_n$ *de points entiers intérieurs à* $P_n$ *est un polynome mixte en n, de degré r. Il satisfait la relation de récurrence* $\{\pi(i)\} = 0$ *et a une fraction génératrice* $f(t)/\pi(t) = \sum_0^\infty i_n t^n$, *où* $f(t)$ *est un polynome de degré moindre que* $\pi(t)$.

*Par convention* $i_0 = (-1)^r i'$, *où* $i'$ *est le nombre de points entiers intérieurs à* P′, *projection de* P *sur l'hyperplan* $(OX_{r+1}, OX_{r+2}, \ldots, OX_k)$ *parallèlement à* $(OX_1, OX_2, \ldots, OX_r)$.

La section de $P_n$ menée par $M_1$ (*voir* plus haut) renferme $i_{1,n}$ points, donnés par $f_1(t)/\pi_1(t) = \sum_{n=0}^{n=\infty} i_{1,n} t^n$, avec $i_{1,0} = (-1)^r$. Donc $i_n = \sum_{p=1}^{p=i'} i_{p,n}$ est bien fourni par $f(t)/\pi(t) = \sum i_n t^n$, avec $i_0 = (-1)^r i'$.

*Remarque.* — On montre de même que $p_n$, *nombre de points entiers périphériques de* $P_n$, *et* $j_n = i_n + p_n$ *ont des fractions génératrices et satisfont chacun une relation de récurrence.* Les polynomes mixtes $j_n$ et $p_n$ sont, le premier de degré $r$, le second de degré $r$ ou $r - 1$, suivant que P présente ou non une face $r$-dimensionnelle parallèle à $(OX_1, OX_2, \ldots, OX_r)$.

*Exemple.* — Trouver le nombre $N_n$ de solutions entières du système

$$4X + 2Y + 2nZ + 3nT < 9n, \qquad X, Y, Z, T > 0.$$

$P_1$ est le simplexe (0, 0, 0, 0) (9/4, 0, 0, 0) (0, 9/2, 0, 0) (0, 0, 9/2, 0) (0,0,0,3). Sa projection P′ sur le plan ZOT, parallèlement au plan XOY, est le triangle (0, 0) (9/2, 0) (0, 3), qui renferme $i' = 3$ points entiers (1,1), (2, 1) et (1, 2). $i_n$ compte donc les points entiers intérieurs aux sections triangulaires parallèles à XOY menées par ces points :

$$\begin{cases} 4X + 2Y < 4n \\ X, Y > 0 \end{cases}, \quad \begin{cases} 4X + 2Y < 2n \\ X, Y > 0 \end{cases}, \quad \begin{cases} 4X + 2Y < n \\ X, Y > 0 \end{cases}.$$

Leurs produits caractéristiques sont

$$\pi_1 = (1 - t)^3, \qquad \pi_2 = (1 - t)^2(1 - t^2), \qquad \pi_3 = (1 - t)(1 - t^2)(1 - t^4).$$

Donc

$$\pi \equiv \pi_3 = 1 - t - t^2 + t^3 - t^4 + t^5 + t^6 - t^7$$

et

$$N_n - N_{n-1} - N_{n-2} + N_{n-3} - N_{n-4} + N_{n-5} + N_{n-6} - N_{n-7} = 0.$$

Par convention $i_0 = i' = 3$, et pour $n$ de 1 à 6 on compte $i_n = 0, 1, 4, 10, 18, 29$. Donc

$$\begin{aligned} f(t) &= \pi(t)\,(3 + t^2 + 4t^3 + 10t^4 + 18t^5 + 29t^6 + \ldots) \\ &= 3 - 3t - 2t^2 + 6t^3 + 2t^4 + 8t^5 + 7t^6. \end{aligned}$$

La décomposition de $f(t)/\pi(t) = \sum i_n t^n$ en éléments simples donne

$$N_n = \frac{1}{16}[21n^2 + 35 + 11\varepsilon_2] - \frac{1}{8}\left[(27 + \varepsilon_2)n + \sin\frac{n\pi}{2} - \cos\frac{n\pi}{2}\right].$$

*Remarque.* — $N_n$ est aussi le nombre de solutions du système

$$V + 4X + 2Y + 2nZ + 3nT = 9n, \qquad V, X, Y, Z, T > 0.$$

Par un raisonnement analogue on trouve :

THÉORÈME 2 (conséquence du théorème conjectural 3 de [26]). — *Soit* $P_n$ *déduit par l'affinité* $(r, n)$ *du polyèdre k-dimensionnel convexe* P, *rationnel dans un réseau à k dimensions. Soit* P′ *la projection de* P *sur l'hyperplan* $(OX_{r+1}, OX_{r+2}, \ldots, OX_k)$ *parallèlement à* $(OX_1, OX_2, \ldots, OX_r)$ *et* $a_n$ *le nombre de points entiers de* $P_n$ *qui se projettent sur la frontière de* P′. $i_n, j_n$ *et* $p_n$ *de* $P_n$ *sont liés par*

$$j_n(n) = (-1)^r i(-n) + a_n, \qquad p(n) = (-1)^r i(-n) - i(n) + a_n.$$

*Remarque.* — *$a_n$ est en général une constante*; il ne dépend de $n$ que si la frontière de P comporte des éléments parallèles à l'hyperplan $(OX_1, OX_2, \ldots, OX_r)$.

*Produit caractéristique $\pi(t)$ d'un système diophantien linéaire strict, large ou mixte, en affinité $(r, n)$.* — Les sections réticulaires S de $P_n$ par les hyperplans réticulaires H parallèles à $(OX_1, OX_2, \ldots, OX_r)$ (y compris les H de la frontière de P, qui passent par les points entiers périphériques de P′, projection de P) déterminent des systèmes partiels, dont chacun est en affinité homothétique. Ils ont des produits caractéristiques $\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_m$. $\pi(t)$ est le plus petit commun multiple de ces polynomes.

*Remarque.* — On sait calculer $N_{0,1}, N_{0,2}, \ldots, N_{0,m}$ (partie conjecturale du théorème 6 de [30]). Leur somme est le $N_0$ du système global.

THÉORÈME 3. — *Soit $\pi(t)$ le produit caractéristique d'un système diophantien linéaire strict, large ou mixte, en affinité $(r, n)$. Le nombre $N_n$ de ses solutions entières est donné par $f(t)/\pi(t) = \sum_0^\infty N_n t^n$, où $f(t)$ est un polynome de degré moindre que $\pi(t)$. Le polynome mixte $N_n$ satisfait la relation de récurrence $\{\pi(N)\} = 0$.*

*Remarque.* — Pour passer de $N_n$ d'un système à $N'_n$ du système complémentaire (qui s'obtient par l'échange des signes $>$ et $\geqq$), on remarquera que les deux systèmes partiels déterminés par une section S de $P_n$, qui n'appartiennent pas à la frontière de P, sont complémentaires dans une homothétie entière et satisfont donc la relation $\mathcal{N}'(n) = (-1)^r \mathcal{N}(-n)$ ([31], théorème conjectural 3).

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(¹) [36], [35], [34], [30], *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 616 et 252, 1961, p. 1544, 1261 et 651. *Voir* aussi [31], *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 829 et [26], *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 959.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Passage de la transformation de Laplace à celle de Fourier.* Note (*) de M. **Jean Lavoine**, présentée par M. Paul Montel.

On développe un procédé esquissé dans [1].

*$g(x)$ est une fonction de la variable réelle $x$, telle que :*

*a. $g(x)$ est continue à l'origine, ou bien dans son voisinage,*

$$g(x)=\sum_{k=1}^{K}(a_k|x|^{-\nu_k}+b_k x^{-k})+b_0\log|x|+h(x),$$

*$\nu_k \neq 1, 2, 3, \ldots, h(x)$ continue;*

*b. il existe un nombre fini ou une infinité dénombrable de points $x_n$, $x_{n+1}>x_n>0$, et de segments $(S_n)$ : $|x-x_n|\leqq\alpha_n$ $(0<\alpha'\leqq\alpha_n<\alpha'')$, extérieurs deux à deux, hors desquels $|g(x)|\leqq Ax^a$, et dans lesquels*

$$g(x)=\sum_{m=1}^{M}c_{nm}(x-x_n)^{-m}+c_{n0}\log|x-x_n|+h_n(x),$$

*M est fixe et l'on a $M\geqq\sup(K,\nu_k)$, $|c_{nm}|<Ax_n^a$, $h_n(x)$ continue sur $(S_n)$, $|h_n(x)|<Ax_n^a$. Et il existe un entier N tel que les constantes A et a ne dépendent pas de n si $n\geqq N$.*

A $g(x)$ correspond [*voir* [2] ou [1]] une pseudo-fonction $\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g$ qui est une *distribution tempérée* possédant une transformée de Fourier $G_\xi=\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g$, [$Y(x)$, fonction de Heaviside].

On montre que si $\mathrm{Pf}\int_0^\infty g(x)\,dx$ existe, on a

$$\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g=\mathrm{Pf}\int_0^\infty g(x)\,e^{-2\pi i\xi x}\,dx. \tag{1}$$

1. *Laplace → Fourier.* — Si l'on a (*a*) et (*b*), $\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g$ a une transformée de Laplace au sens des distributions [2] :

$$\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g\sqsupset G^L(p)=\mathrm{Pf}\int_0^\infty g(x)\,e^{-px}\,dx,$$

fonction holomorphe de la variable complexe $p$, $\mathrm{Re}\,p>0$. Et si $\alpha>0$,

$$G^L(p+2\pi\alpha)=\mathrm{Pf}\int_0^\infty g(x)\,e^{-2\pi\alpha x}\,e^{-px}\,dx.$$

Il y a holomorphie pour $\mathrm{Re}\,p>-2\pi\alpha$; on peut prendre $p=2\pi i\xi$, $\xi$ réel; alors, d'après (1)

$$\mathcal{G}(\xi-i\alpha)=G^L(2\pi i\xi+2\pi\alpha)=\mathrm{Pf}\int_0^\infty e^{-2\pi\alpha}g(x)\,e^{-2\pi i\xi x}\,dx=\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,Y(x)\,e^{-2\pi\alpha x}g.$$

Faisant tendre $\alpha$ vers 0, on a d'après [1], (chap. VII, th. XIII),

$$G_\xi=\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g=\underset{\alpha\to 0}{\text{lim-d}}\,\mathcal{G}(\xi-i\alpha). \tag{1.1}$$

lim-d désigne la *limite au sens des distributions*. On trouvera donc $G_\xi = \text{Pf}\, G(\xi) + D_\xi$, où $D_\xi$ est une somme de distributions *ponctuelles* concentrées aux points singuliers de $G(\xi)$; précisément, $\forall \varphi \in \mathcal{S}$,

$$\langle [\text{lim-d}\, \mathcal{G}(\xi - i\alpha)], \varphi \rangle = \text{Pf} \int_{-\infty}^{\infty} G(\xi)\, \varphi(\xi)\, d\xi + \langle D_\xi, \varphi \rangle.$$

La détermination de $G(\xi)$ et $D_\xi$ n'est pas immédiate. Elle est souvent facilitée par les formules suivantes, où $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$, $\mathcal{E} = \xi / |\xi|$ [3],

$$(1.2)\qquad \underset{\alpha \to 0}{\text{lim-d}}\, (\xi - i\alpha)^\nu = e^{-i\nu\pi}\, \text{Pf}\, Y(-\xi)\, |\xi|^\nu + \text{Pf}\, Y(\xi)\, \xi^\nu \qquad (\nu \neq -n),$$

$$(1.3)\qquad \underset{\alpha \to 0}{\text{lim-d}}\, (\xi - i\alpha)^{-n-1} = \text{Pf}\, \xi^{-n-1} + i\pi\, (-1)^n\, (n\,!)^{-1}\, \delta^{(n)}(\xi),$$

$$(1.4)\qquad \underset{\alpha \to 0}{\text{lim-d}}\, (\xi - i\alpha)^{\pm n} \left[ \log(\xi - i\alpha) + i\frac{\pi}{2} \right] = \text{Pf}\, \xi^{\pm n} \left( \log|\xi| + \mathcal{E} i \frac{\pi}{2} \right).$$

Supposons que $g(-x)$ remplisse pour $x \geq 0$ les conditions $(a)$ et $(b)$. Soient $\text{Pf}\, Y(x)\, g(-x) \sqsupset \mathcal{H}(-p/2\pi i)$, et $H_\xi = \underset{\alpha \to 0}{\text{lim-d}}\, \mathcal{H}(\xi - i\alpha)$, alors :

$$(1.5)\qquad \mathcal{F}\, \text{Pf}\, g(x) = G_\xi + \overline{H}_\xi, \qquad \mathcal{F}\, \text{Pf}\, \frac{x}{|x|}\, g(x) = G_\xi - \overline{H}_\xi.$$

*Exemples* [*cf.* [2]]. — On pose $\psi(t) = \Gamma'(t) / \Gamma(t)$. Partant de

$$\text{Pf}\, Y(x)\, x^{-n-1} \sqsupset -(-p)^n\, (n\,!)^{-1}\, [\log p - \psi(n+1)],$$

on trouve par (1.1), (1.2) et (1.4), puis par (1.5) :

$$\mathcal{F}\, \text{Pf}\, Y(x)\, x^{-n-1} = -(-1)^n\, (n\,!)^{-1}\, (2\pi i \xi)^{-1} \left[ \log 2\pi |\xi| - \psi(n+1) + \mathcal{E} i \frac{\pi}{2} \right],$$

$$\mathcal{F}\, \text{Pf}\, Y(x)\, x^{-2} = \mathcal{E}\, 2\pi^2 \xi.$$

Partant de

$$\text{Pf}\, Y(x)\, \frac{2\pi}{\sin 2\pi x} \sqsupset -\log \pi - 2p^2 \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^{-1}\, [p^2 + 4\pi^2 (2j+1)^2]^{-1},$$

on trouve, grâce à (1.3),

$$\mathcal{F}\, \text{Pf}\, Y(x)\, \frac{2\pi}{\sin 2\pi x} = -\text{Pf}\, \psi\left( \frac{\xi + 1}{2} \right) + \psi(1) - \log 4\pi - \frac{\pi}{2} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \xi$$
$$+ i\pi \sum_{=0}^{\infty} \delta(\xi + 2j + 1) - \delta(\xi - 2j - 1),$$

puis, par (1.5)

$$\mathcal{F}\, \text{Pf}\, \frac{1}{\sin 2\pi x} = i \sum_{j=0}^{\infty} \delta(\xi + 2j + 1) - \delta(\xi - 2j - 1).$$

Dans une prochaine Note, le passage Fourier → Laplace sera étudié.

(*) Séance du 8 janvier 1962.

(1) L. Schwartz, *Théorie des Distributions*, Hermann, Paris, 1957-1959.

(2) J. Lavoine, *Calcul symbolique*, ou *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 717.

(3) Distributions introduites et étudiées systématiquement par L. M. Guelf et G. E. Chilov, *Distributions, Traduction*, Dunod, Paris, 1961.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Formules explicites pour la résolution des systèmes de deux équations algébriques à l'aide de fonctions hypergéométriques.* Note (*) de M. **François Norguet**, présentée par M. Jean Leray.

Dans une Note précédente [1], on a annoncé un théorème affirmant la possibilité d'exprimer les racines (et, plus généralement, tout polynome par rapport à ces racines) d'un système de deux équations algébriques à l'aide de fonctions hypergéométriques des coefficients de ces équations. On indique dans cette Note les formules explicites obtenues.

Les notations sont les mêmes que dans la Note précédente [1], à laquelle celle-ci fait suite de manière naturelle.

Si $\lambda$ est un nombre quelconque, et $k$ un entier $> 0$, on pose

$$(\lambda, k) = \prod_{0 \leq i < k} (\lambda + i); \qquad (\lambda, 0) = 1.$$

Pour tous

$$(\omega_{i,j})_{\mathrm{I}} = (\omega_{i,j})_{(i,j)\in\mathrm{I}} \subset \mathrm{N}, \qquad (\rho_{i,j})_{\mathrm{J}} = (\rho_{i,j})_{(i,j)\in\mathrm{J}} \subset \mathrm{N},$$

on pose

$$\chi(\alpha, \gamma, (k_{i,j}, \omega_{i,j})_{\mathrm{I}}) = \left(\frac{1}{\gamma}\left(\alpha + \sum_{\mathrm{I}} (k_{i,j} - \gamma)\,\omega_{i,j} + 1\right), \sum_{\mathrm{I}} \omega_{i,j} - 1\right)$$

et

$$\theta(\alpha, \gamma, (k_{i,j}, \omega_{i,j})_{\mathrm{I}}, (m_{i,j}, \rho_{i,j})_{\mathrm{J}}) = \left(\frac{1}{\gamma}\left(\alpha + \sum_{\mathrm{I}} (k_{i,j} - \gamma)\,\omega_{i,j} + \sum_{\mathrm{J}} m_{i,j}\rho_{i,j} + 1\right), \sum_{\mathrm{I}} \omega_{i,j} - 1\right),$$

où $\sum_{\mathrm{I}}$ $\left(\text{resp. } \sum_{\mathrm{J}}\right)$ signifie $\sum_{(i,j)\in\mathrm{I}}$ $\left(\text{resp. } \sum_{(i,j)\in\mathrm{J}}\right)$. Ces indices I et J seront d'ailleurs omis dorénavant dans les sommations et les produits dont la signification est immédiate.

On définit les fonctions hypergéométriques [2] $\Phi$ et $\Psi$ des variables $\xi_{i,j}$ et $\eta_{i,j}$ par

$$\Phi(\alpha, \gamma, (k_{i,j}, \omega_{i,j}; \xi_{i,j})_{\mathrm{I}}) = \sum \frac{\chi(\alpha, \gamma, (k_{i,j}, \omega_{i,j} + \gamma\varpi_{i,j})_{\mathrm{I}})}{\prod (\omega_{i,j} + 1, \gamma\varpi_{i,j})} \left(\prod \xi_{i,j}^{\varpi_{i,j}}\right),$$

où la sommation est effectuée par rapport aux $(\varpi_{i,j})_{\mathrm{I}} \subset \mathrm{N}$ qui vérifient $\Sigma(\omega_{i,j} + \varpi_{i,j}) > 0$, et

$$\begin{aligned}
&\Psi(\alpha, \beta, \gamma, (k_{i,j}, l_{i,j}, \omega_{i,j}; \xi_{i,j})_{\mathrm{I}}, (m_{i,j}, n_{i,j}, \rho_{i,j}; \eta_{i,j})_{\mathrm{J}}) \\
&= \sum (\alpha \Sigma l_{i,j}(\omega_{i,j} + \gamma\varpi_{i,j}) + \beta \Sigma m_{i,j}(\rho_{i,j} + \gamma\sigma_{i,j}) + \alpha\beta) \\
&\quad \times \frac{\theta(\alpha, \gamma, (k_{i,j}, \omega_{i,j} + \gamma\varpi_{i,j})_{\mathrm{I}}, (m_{i,j}, \rho_{i,j} + \gamma\sigma_{i,j})_{\mathrm{J}})}{\prod (\omega_{i,j} + 1, \gamma\varpi_{i,j})} \\
&\quad \times \frac{\theta(\beta, \gamma, (n_{i,j}, \rho_{i,j} + \gamma\sigma_{i,j})_{\mathrm{J}}, (l_{i,j}, \omega_{i,j} + \gamma\varpi_{i,j})_{\mathrm{I}})}{\prod (\rho_{i,j} + 1, \gamma\sigma_{i,j})} \left(\prod \xi_{i,j}^{\varpi_{i,j}}\right)\left(\prod \eta_{i,j}^{\sigma_{i,j}}\right)
\end{aligned}$$

où la sommation est effectuée par rapport aux $(\varpi_{i,j})_{\mathrm{I}} \subset \mathrm{N}$ qui vérifient $\Sigma(\omega_{i,j} + \varpi_{i,j}) > 0$ et aux $(\sigma_{i,j})_{\mathrm{J}} \subset \mathrm{N}$ qui vérifient $\Sigma(\rho_{i,j} + \sigma_{i,j}) > 0$. Pour $1 \leqq \mu \leqq \gamma$, $1 \leqq \nu \leqq \gamma$, on obtient des solutions $(x_{1,\mu}, x_{2,\nu})$ du système (II), et la formule explicite

$$
\begin{aligned}
x_{1,\mu}^{\frac{\alpha}{\gamma}} x_{2,\nu}^{\frac{\beta}{\gamma}} = \varepsilon^{\mu\alpha - \nu\beta} \Bigg[ 1 &+ \frac{\alpha}{\gamma} \sum_{0 \leqq \omega_{i,j} < \gamma} \varepsilon^{\sum(\mu k_{i,j} + \nu l_{i,j})\omega_{i,j}} \left( \prod \frac{a_{i,j}^{\omega_{i,j}}}{\omega_{i,j}!} \right) \Phi(\alpha, \gamma, (k_{i,j}, \omega_{i,j}; \xi_{i,j})_{\mathrm{I}}) \\
&+ \frac{\beta}{\gamma} \sum_{0 \leqq \rho_{i,j} < \gamma} \varepsilon^{\sum(\mu m_{i,j} + \nu n_{i,j})\rho_{i,j}} \left( \prod \frac{b_{i,j}^{\rho_{i,j}}}{\rho_{i,j}!} \right) \Phi(\beta, \gamma, (n_{i,j}, \rho_{i,j}; \eta_{i,j})_{\mathrm{J}}) \\
&+ \frac{1}{\gamma^2} \sum_{\substack{0 \leqq \omega_{i,j} < \gamma \\ 0 \leqq \rho_{i,j} < \gamma}} \varepsilon^{\sum(\mu k_{i,j} + \nu l_{i,j})\omega_{i,j} + \sum(\mu m_{i,j} + \nu n_{i,j})\rho_{i,j}} \left( \prod \frac{a_{i,j}^{\omega_{i,j}}}{\omega_{i,j}!} \right) \\
&\times \left( \prod \frac{b_{i,j}^{\rho_{i,j}}}{\rho_{i,j}!} \right) \Psi(\alpha, \beta, \gamma, (k_{i,j}, l_{i,j}, \omega_{i,j}; \xi_{i,j})_{\mathrm{I}}, (m_{i,j}, n_{i,j}, \rho_{i,j}; \eta_{i,j})_{\mathrm{J}}) \Bigg].
\end{aligned}
$$

On étendra prochainement ces résultats au cas d'un nombre fini quelconque d'équations algébriques.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 608.

(2) Ces fonctions sont hypergéométriques au sens de J. Horn, *Math. Ann.*, 34, 1889, p. 544, généralisé au cas d'un nombre quelconque de variables. *Voir* par exemple le livre de P. Appell et J. Kampé de Fériet, Gauthier-Villars, Paris, 1926.

(*Institut de Mathématique, Palais de l'Université, Strasbourg.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Balayage défini par un cône convexe de fonctions numériques sur un espace compact.* Note (*) de M. **Gabriel Mokobodzki**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soit X un espace compact. On définit au moyen d'un cône convexe saillant une relation d'ordre sur $\mathfrak{M}$ (X). On montre que $\mathfrak{M}^-$ (X) est inductif pour la relation d'ordre opposée à la relation d'ordre induite et que toute mesure minimale est portée, en un sens qu'on précisera, par l'ensemble $\mathcal{E}$ des points $x$ de X tels que $\varepsilon_x$ soit minimale dans $\mathfrak{M}^+$ (X).

*Notations.* — Soient X un espace compact, $\mathcal{C}$ (X) l'espace vectoriel des fonctions numériques continues sur X, muni de la topologie de la convergence uniforme, $\mathfrak{M}$ (X) l'espace des mesures sur X, muni de la topologie vague, $\mathfrak{M}^+$ (X) l'ensemble des mesures positives sur X, $\mathcal{C}^+$ (X) l'ensemble des fonctions positives de $\mathcal{C}$ (X).

Définition 1. — *On dit qu'un ensemble* $C \subset \mathcal{C}$ (X) *est* linéairement séparant, *si quels que soient* $x_1, x_2 \in X$, $x_1 \neq x_2$, *il existe deux fonctions* $f_1, f_2 \in C$, *dont les restrictions au compact* $\{x_1, x_2\}$ *soient linéairement indépendantes.*

Soit alors un cône convexe $C \subset \mathcal{C}$ (X) séparant linéairement les points de X. On pose

$$X^+ = \{x;\ x \in X;\ f(x) \geq 0,\ \forall f \in C\},$$
$$C_0 = \left\{\mu;\ \mu \in \mathfrak{M}(X);\ \int f\,d\mu \geq 0,\ \forall f \in C\right\}.$$

On suppose que $C_0 \cap (-\mathfrak{M}^+(X)) = \{0\}$; on peut montrer que ceci est équivalent à l'existence dans C d'une fonction $f_0 \geq 1$.

En outre, pour éviter un cas trivial, on supposera $X^+ \neq X$.

Définition 2. — *Le cône vaguement fermé* $C_0$ *définit une relation de pré-ordre sur* $\mathfrak{M}$ (X) : $(\mu \preccurlyeq \nu) \Leftrightarrow (\nu - \mu) \in C_0$.

*Soient* $\mu$ *et* $\nu \in \mathfrak{M}^+$ (X) ; *on dira que* $\mu$ *est une* balayée *de* $\nu$ *si* $\mu \preccurlyeq \nu$ *et que* $\mu \in \mathfrak{M}^+$ (X) *se balaye dans un ensemble* A *universellement mesurable, s'il existe* $\nu \in \mathfrak{M}^+(X)$, $\nu \preccurlyeq \mu$, $\nu$ *étant portée par* A.

*Problème.* — Existe-t-il un plus petit ensemble $\mathcal{E} \in X$, telle que toute $\nu \in \mathfrak{M}^+$ (X) se balaye, en un sens plus ou moins strict, dans $\mathcal{E}$?

Les hypothèses faites sur C vont permettre de répondre affirmativement.

Définition 3. — *Un ensemble borélien* $A \subset X$ *sera dit* stable *si pour tout* $x \in A$ *et toute balayée* $\sigma_x$ *de* $\varepsilon_x$, $\sigma_x\left(\complement A\right) = 0$.

Toute intersection non vide de compacts stables est un compact stable et tout compact stable contient un compact stable minimal.

Toute intersection dénombrable non vide d'ensembles boréliens stables est un ensemble borélien stable.

Proposition 1. — 1° *Pour toute* $f \in C \cap \mathcal{C}^+$ (X), $f^{-1}$ (0) *est vide ou est un compact stable.*

2° *Tout compact stable minimal* K *non contenu dans* $X^+$ *est réduit à un point. Un tel point sera dit un* point-frontière.

Corollaire. — *Soit* $\mathcal{E}$ *l'ensemble des points-frontière.* Si $f \in \bar{C}$ *et si* $f(x) \geq 0$ *pour tout* $x \in \mathcal{E}$, *alors* $f \in \mathcal{C}^+(X)$.

Définition 4. — *Soit* $C^*$ *le cône convexe fermé engendré par les mesures* $\mu = (\varepsilon_x - \sigma_x)$ *où* $x \in X$ *et* $\sigma_x$ *est une balayée de* $\varepsilon_x$. *On a* $C^* \subset C_0$ *et* $C^*$ *définit une relation de préordre* $\prec$ *plus fine que* $\leqslant$.

Proposition 2. — 1° *Le polaire de* $C^*$ *engendre un espace vectoriel réticulé* $H \subset \mathcal{C}(X)$, *partout dense dans* $\mathcal{C}(X)$. ($f_0 \in C$, *et* H *est linéairement séparant*). *Le cône* $C^*$ *est donc saillant et la relation* $\prec$ *définit une structure d'ordre.*

2° $\mathfrak{M}^+(X)$ *est inductif pour la relation d'ordre opposée à* $\prec$. *Par suite toute* $\mu \in \mathfrak{M}^+(X)$ *admet une balayée* minimale. [*Nous sous-entendrons toujours « minimale dans* $\mathfrak{M}^+(X)$ ».]

Définition 5. — *Pour toute* $\mu \in \mathfrak{M}^+(X)$, *on pose* $P(\mu) = (\mu - \mathfrak{M}^+(X)) \cap C^*$ *et pour toute* $f \in \mathcal{C}(X)$ *on définit* $f^*$ *sur* $\mathfrak{M}^+(X)$ *par* $f^*(\mu) = \sup_{\sigma \in P(\mu)} \int f\, d\sigma$.

Proposition 3. — 1° *Pour toute* $\mu \in \mathfrak{M}^+(X)$, $P(\mu)$ *est convexe et compact.*

2° *L'application multivoque* P *est semi-continue supérieurement (au sens le plus fort).*

3° P *est positivement homogène et concave :*

$$P(k_1\mu_1 + k_2\mu_2) \supset (k_1 P(\mu_1) + k_2 P(\mu_2)), \qquad \text{avec} \quad k_1, k_2 \geq 0.$$

Corollaire. — 1° *Les fonctions* $f^*$ *sont positives, concaves, semi-continues supérieurement dans* $\mathfrak{M}^+(X)$. *Par suite, si* $\mu \in \mathfrak{M}^+(X)$, *on a*

$$\int f^*(\varepsilon_x)\, d\mu(x) \leq f^*(\mu) \qquad \textit{pour toute} \quad f \in \mathcal{C}(X)$$

2° *Si* $\mu$ *est minimale,* $P(\mu) = \{0\}$, $f^*(\mu) = 0$; *pour toute* $f \in \mathcal{C}(X)$, *la mesure* $\mu$ *est portée par* $A_f = \{x;\ x \in X;\ f^*(\varepsilon_x) = 0\}$ *qui est un* $G_\delta$.

*Remarque.* — Les relations $(P(\mu) = \{0\})$ et ($\mu$ est minimale) sont équivalentes. Donc si $\mu$ est minimale et si $\nu \leq \mu$, $\nu \in \mathfrak{M}^+(X)$, $\nu$ l'est aussi.

Définition 6. — *Soit* $f \in \mathcal{C}(X)$, *on dit que la fonction* $\bar{f} = \inf_{h \geq f;\, h \in C} h$ *est l'*enveloppe supérieure *de* $f$.

Proposition 4. — *Pour tout* $x \in X$, *on a*

$$\bar{f}(x) = \sup_{\sigma \geq 0;\, \sigma \prec \varepsilon_x} \int f\, d\sigma.$$

Par suite on a l'identité $\bar{f}(x) = f(x) + (-f)^*(\varepsilon_x)$.

Corollaire. — *Soit* $f \in \mathcal{C}^+(X)$, *si* $(\bar{f})^{-1}(0)$ *n'est pas vide, c'est un* $G_\delta$ *stable.*

Définition 7. — *Soit* T *l'ensemble des couples* $(f, \mu)$, $f \in \mathcal{C}^+(X)$, $\mu \in \mathfrak{M}^+(X)$, $\mu \neq 0$, *tels que* $\int f\, d\mu = 0$.

*On définit la relation suivante sur* T :

$$[(f, \mu) \dashv (g, \nu)] \Leftrightarrow [(\mu \leq \nu) \text{ et } (\bar{g} \leq f)].$$

LEMME. — *Soit* $(f, \mu) \in \mathrm{T}$ *avec* $\mu$ *minimale :*

1° $\mu$ *ne charge pas* $\mathrm{X}^+$ *et* $\mu$ *est portée par le* $\mathrm{G}_\delta$ *stable* $(\bar{f})^{-1}(0)$;

2° *il existe* $(f', \mu') \in \mathrm{T}$, *tel que* $(f', \mu') \dashv (f, \mu)$ *avec de plus la condition* $f'(x) > 0$ *pour tout* $x \in \mathrm{X}^+$.

*Remarque.* — Si $x$ est point-frontière, alors $\varepsilon_x$ est minimale.

PROPOSITION 5. — *Soit* $(f, \mu) \in \mathrm{T}$, *avec* $\mu$ *minimale. Il existe alors un point-frontière dans* $f^{-1}(0)$.

*Démonstration.* — On construit par récurrence, une suite $(f_n, \mu_n)$ d'éléments de T telle que :

(1) $$(f_0, \mu_0) = (f, \mu);$$

(2) $$(f_{n+1}, \mu_{n+1}) \dashv (f_n, \mu_n);$$

(3) $$f_1^{-1}(0) \cap \mathrm{X}^+ = \emptyset.$$

Le compact $\mathrm{K} = \bigcap_n f_n^{-1}(0) = \bigcap_n (\bar{f}_n)^{-1}(0)$ est stable et $\mathrm{K} \cap \mathrm{X}^+ = \emptyset$.

Par suite K contient un point-frontière.

COROLLAIRE. — *Soit* A *un* $\mathrm{G}_\delta$ *de* X *tel que* $\mathrm{A} \cap \mathcal{E} = \emptyset$, *alors* $\mu(\mathrm{A}) = 0$ *pour toute mesure minimale. On dit encore que les mesures minimales sont pseudo-portées par* $\mathcal{E}$.

PROPOSITION 6. — *Si dans* $\mathrm{C}^*$, *il existe une suite* $\mathrm{V}_n$ *de voisinages de* 0 *telle que* $\bigcap_n \mathrm{V}_n = \{0\}$, *alors* $\mathcal{E}$ *est un* $\mathrm{G}_\delta$ *et toute mesure minimale est portée par* $\mathcal{E}$.

Il est équivalent de dire qu'il existe $f \in \mathcal{C}(\mathrm{X})$ telle que $f^*(\mu) > 0$ pour toute $\mu \geqq 0$ non minimale.

Cette condition est en particulier réalisée lorsque X est métrisable.

*Cas particulier qui fournirait le théorème de représentation intégrale de Choquet.* — Soit E un espace vectoriel topologique localement convexe séparé, X un convexe compact de E.

Soit C l'espace vectoriel des fonctions affines continues dans X.

Le cône C est linéairement séparant et les points-frontière sont les points extrémaux de X. Enfin la relation $(\mu \ll \nu)$ équivaut à dire que $\mu$ et $\nu$ ont même barycentre et même masse totale.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

STATISTIQUE. — *Sur le problème « d'alignement » de données apparement dispersées.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. On se bornera dans cette Note au problème à deux dimensions. Les généralisations ne font aucune difficulté. Ainsi on considérera sur la surface $(x, y)$ un nuage de points tirés des observations. Sous le *nom « d'alignement »*, on se pose la question : existe-t-il des lignes représentant statistiquement le nuage donné? Cependant, sauf des cas vraiment très particuliers et sortant de la statistique à proprement parler (*voir* la figure 1), il existe évidemment mille différentes façons d'une telle représentation par des lignes, et le problème ne sera même pas posé, si certaines restrictions n'y sont introduites d'avance.

C'est pourquoi il faut distinguer tout d'abord l'alignement *local*, où l'on ne cherche l'alignement qu'en un seul point, en ne prenant en considération que ses voisins immédiats, de l'alignement *global*, objet du problème général; et, de plus, distinguer entre : *a*. l'alignement global basé sur l'alignement local effectué en premier lieu — d'une façon explicite ou implicite — et *b*. l'alignement global effectué immédiatement et sans considérations « locales ». Il est évident que ce dernier genre d'alignement exige beaucoup plus de conditions restrictives que celui effectué quand le problème local est déjà supposé résolu. De plus, il peut même sembler douteux que ce genre d'alignement « immédiat » existe. De cette raison, — et de plusieurs autres — on ne traitera ici que le premier genre d'alignement.

De plus, le problème de la forme du nuage ne sera pas traité non plus, il fera le sujet d'une autre publication. C'est pourquoi on ne considère ici que le nuage dont les dimensions en $x$ et en $y$ sont sensiblement les mêmes. Un nuage trop allongé peut déterminer déjà par sa forme un alignement qui n'a rien de commun avec la disposition relative des points.

2. On peut imaginer de très nombreuses méthodes pour résoudre le problème d'alignement ainsi posé. On n'exposera ici que les deux suivantes. La première répond à la tâche de trouver un système de *lignes droites*, concordant avec ce qu'on vient de dire. Cette méthode est une généralisation immédiate de la théorie classique dite de corrélation, et notamment de sa partie traitant la détermination de la ligne de « régression ». Considérons deux points, soient : $x_i$ et $x_j$, leurs abscisses, et $y_i$, $y_j$, leurs ordonnées, $r_{ij}$, leur distance, $a_{ij}$, différence des abscisses, $b_{ij}$, celle des ordonnées. Ces deux points déterminent une direction caractérisée par $\operatorname{tg}\alpha_{ij} = a_{ij}/b_{ij}$; l'ensemble de tous les points est caractérisé aussi par quelque direction « moyenne », « caractéristique », dont $\operatorname{tg}\alpha$ peut être à son tour déterminé à partir d'un principe de minimum quelconque, par

---

exemple des « moindres carrés ». On sait que pour cette raison, on trace la ligne de regression à l'aide de $\mathrm{tg}\,\alpha$ tiré d'une des conditions suivantes :

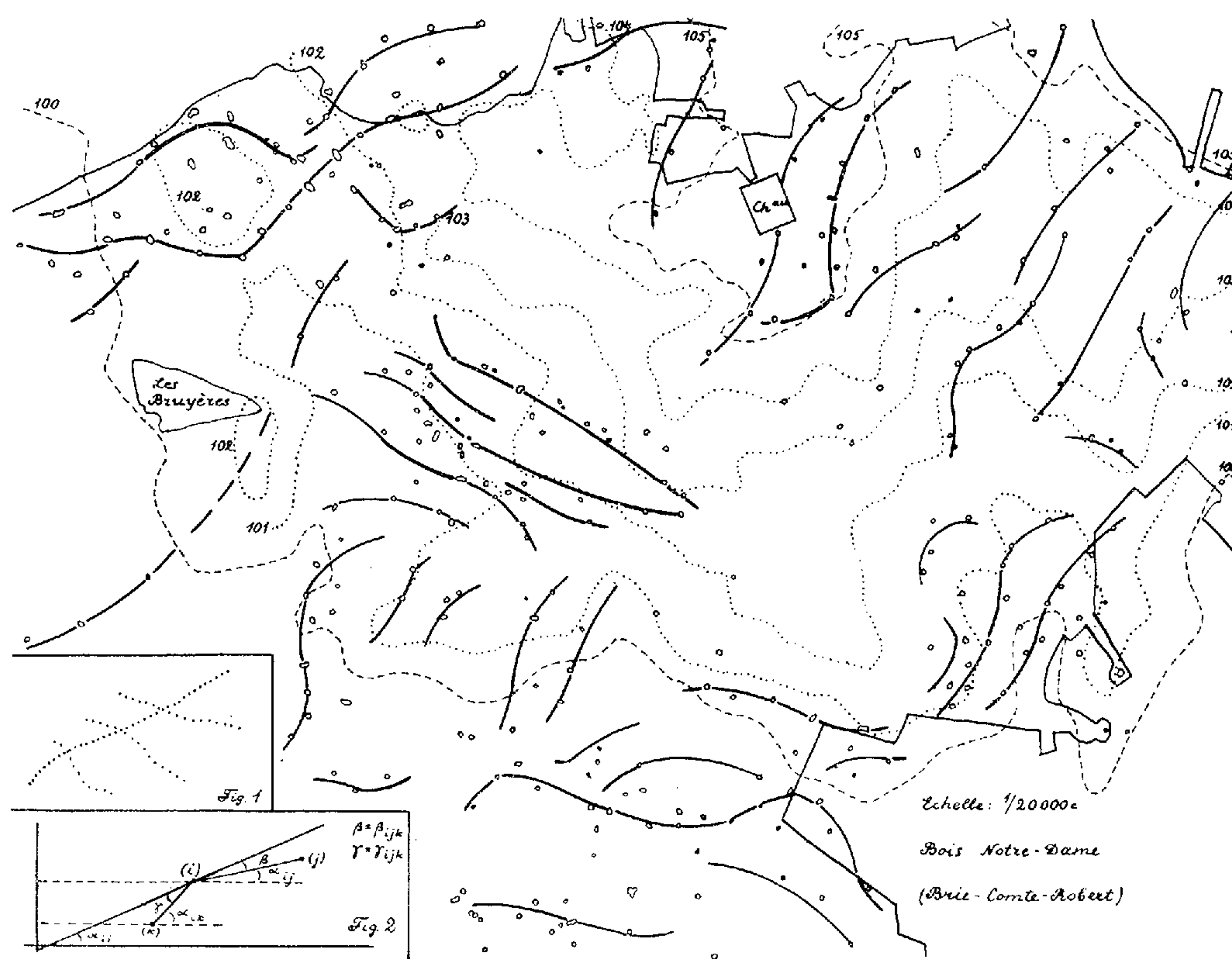
$$(1)\qquad \sum_i i \neq j \sum_j [\alpha - a_{ij}/b_{ij}]^2 \to \min \quad \text{ou} \quad \sum_i i \neq j \sum_j [\alpha b_{ij} - a_{ij}]^2 \to \min$$

(le résultat est bien connu, on ne le répétera pas ici). Pour les mêmes raisons, dans la théorie de l'alignement, il faut partir évidemment des

$$(2)\qquad \sum_i i \neq j \sum_j [\alpha - a_{ij}/(b_{ij} f(r_{ij}))]^2 \to \min \quad \text{ou} \quad \sum_i i \neq j \sum_j [\alpha b_{ij} - a_{ij}]^2 / f(r_{ij})^2 \to \min$$

où $f(r)$ est quelque fonction diminuant rapidement avec l'augmentation de $r$, par exemple : $f(r) = 1/r^2$. L'introduction de $f(r)$ représente justement l'alignement local préalable, effectué dans ce cas *implicitement*. La valeur numérique de $\alpha$, calculée d'après (2), détermine totalement la famille cherchée des droites d'alignement.

Cette première méthode, très simple de principe, exige malheureusement des calculs assez longs, qui ne sont réalisables, — dans les cas intéressants pour la statistique (une centaine de points, au moins) — qu'à l'aide de machines à calculer. C'est pourquoi on exposera ici une autre méthode qui peut être réalisée très vite, et, le cas échéant, même sans un calcul numérique, ce qui ne nous empêche naturellement pas de procéder par des calculs là où l'on tente d'obtenir une exactitude plus grande.



3. La deuxième méthode exige qu'on ait préalablement trouvé l'alignement local et qu'on l'ait trouvé *explicitement*.

La détermination de l'alignement local fait partie de notre théorie générale des moyennes tensorielles, dont les bases mathématiques ([1]) et les applications principales ([2]) ont été développées dans plusieurs publications. Le théorème général de cette théorie — l'augmentation (d'une unité) de l'ordre tensoriel quand on passe des grandeurs tensorielles dispersées dans l'espace (ou sur une surface dans le cas de la présente Note) à leurs moyennes — reste valable aussi ici, en se réduisant à la proposition la plus simple : les grandeurs scalaires dispersées (points, tenseurs d'ordre o) donnent naissance à une moyenne vectorielle (direction, tenseur d'ordre 1). La détermination de cette direction (vecteur unitaire) n'exige pas obligatoirement de calculs et peut être effectuée graphiquement, de même qu'on trace des « ellipses » moyennes (tenseurs du deuxième ordre) immédiatement à partir de vecteurs dispersés (tenseurs d'ordre 1), *voir* publications ([1]) et ([2]).

Le nombre de points voisins peut être réduit au minimum (ce qui n'est pas naturellement obligatoire dans les cas où l'on cherche l'exactitude extrême). Soient : $i$, indice du point considéré, $j$ et $k$, indices des deux points les plus voisins (en cas d'équivoque on en prendra trois). La direction d'alignement local ($\text{tg}\,\alpha_{ii}$) sera déterminée par la condition $\varphi\,(r_{ik})\sin\gamma_{ijk} = \varphi\,(r_{ij})\sin\beta_{ijk}$, où les angles $\beta$ et $\gamma$ sont pris d'après la figure 2, et où $\varphi$ est analogue à $f$ du paragraphe 2. Ainsi cette direction sera calculée de $\alpha_{ii} = \alpha_{ij} - \beta_{ijk} = \alpha_{ik} - \gamma_{ijk}$. Pratiquement on effectue cette opération graphiquement.

4. L'alignement local achevé, trouver l'alignement global revient à un problème soit de l'interpolation, soit de la solution approximative d'une équation différentielle : $dy/dx = \text{tg}\,\alpha_{ii}\,(x, y)$, où $\text{tg}\,\alpha_{ii}\,(x, y)$ est une fonction ici déjà connue et déterminée, d'après le procédé du paragraphe 3. Dans la plupart des cas ce problème peut également trouver une solution graphique.

Pour l'exemple de cette méthode simple (la deuxième) on citera la distribution des quelque 300 mares du bois Notre-Dame, près de Paris, problème très intéressant pour la géologie et la géomorphologie. Cependant ici on ne le traite qu'en pure statistique. La distribution observée est représentée sur la carte ci-jointe. On détermine d'abord l'alignement local graphiquement d'après le paragraphe 3, et l'on trace les lignes de l'alignement global également graphiquement; celles-ci sont représentées sur la même carte. De cette manière, on se persuade immédiatement de l'efficacité et de la facilité de cette méthode.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1457; *Sem. Mat. di Milano*, 30, 1960, p. 3.

([2]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1766, 243, 1956, p. 1273 et 254, 1962, p. 331; *Rend. Ac. Lincei*, 18, 1955, p. 378; *C. R. Géol. France*, Séance du 22 janvier 1962, p. 20.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la notion de famille de fonctions propres et son application aux coques minces.* Note (*) de M. **Gabriel Coupry**, présentée par M. Robert Mazet.

Le problème général de l'élasticité peut être notablement simplifié dans un certain nombre de cas pratiques par le recours à la notion de « famille de fonctions propres ». Dans ces cas, les composantes du champ de déformation peuvent être trouvées, à un facteur numérique près, à partir d'une seule équation aux dérivées partielles scalaire. Les coefficients numériques et les fréquences propres sont alors aisément calculables par résolution de l'équation aux valeurs propres d'une matrice de nombres d'ordre trois.

Trois fonctions $U_i^{(1)}(M)$, $U_i^{(2)}(M)$, $U_i^{(3)}(M)$ seront dites former une *famille de fonctions propres* associée à un certain opérateur linéaire vectoriel $\mathcal{L}$ dans une base $\vec{e}_k$ si $\mathcal{L}$ admet trois modes linéairement indépendants de la forme

$$(1) \quad \begin{cases} \vec{s}_i(M) = \sum_{n=1}^{3} \alpha_k U_i^{(k)}(M)\, \vec{e}_k, \\ \vec{s}'_i(M) = \sum_{n=1}^{3} \beta_k U_i^{(k)}(M)\, \vec{e}_k, \\ \vec{s}''_i(M) = \sum_{n=1}^{3} \gamma_k U_i^{(k)}(M)\, \vec{e}_k, \end{cases}$$

c'est-à-dire dont les composantes dans la base $\vec{e}_k$ sont respectivement proportionnelles à $U_i^{(1)}$, $U_i^{(2)}$ et $U_i^{(3)}$.

Les conditions d'existence de la famille de fonctions propres se trouvent en remarquant d'abord que l'existence des trois modes représentés par les équations (1) entraîne, par simple résolution de systèmes linéaires, l'existence, entre les fonctions de la famille, de relations de permutation

$$(2) \quad l_{kj}\, U_i^{(j)} = \lambda_{kj}\, U_i^{(k)},$$

les termes $l_{kj}$ étant les opérateurs composants de $\mathcal{L}$ dans la base et les $\lambda_{kj}$ étant des nombres. Inversement, s'il existe entre trois fonctions $U_i^{(1)}$, $U_i^{(2)}$, $U_i^{(3)}$ des relations de permutation du type (2), on peut démontrer qu'il est possible de leur associer trois modes linéairement indépendants, et que par conséquent elles forment une famille.

Les relations (2) ne sont pas un critère pratique d'existence, du fait qu'elles supposent connues les fonctions $U_i^{(k)}$. Il est possible d'énoncer une condition nécessaire et suffisante d'existence d'une famille de fonctions propres qui ne fait intervenir que les composantes $l_{jk}$ de $\mathcal{L}$ dans la base $\vec{e}_k$.

Des relations de permutation (2), on déduit sans difficulté que

$$(3)\qquad \begin{cases} [l_{jk} l_{kj}]\, U_i^{(j)} = \lambda_{kj}\, \lambda_{jk}\, U_i^{(j)}, \\ l_{jj}\, U_i^{(j)} = \lambda_{jj}\, U_i^{(j)}, \end{cases}$$

ce qui montre que les deux opérateurs $l_{jk}\, l_{kj}$ et $l_{jj}$ ont même vecteurs propres et, par suite, qu'ils commutent :

$$(4)\qquad \{ l_{jk}\, l_{kj},\, l_{jj} \} = 0.$$

Inversement, la relation (4) entraîne les relations (2) et, par suite, l'existence d'une infinité dénombrable de familles de fonctions propres; d'où le théorème fondamental :

*La condition nécessaire et suffisante pour qu'un opérateur linéaire admette une famille de fonctions propres est que ses composantes $l_{jk}$ dans la base $\vec{e}_k$ vérifient les relations de commutation* (4).

Supposant satisfaites les relations (4), les conditions de permutation (2) permettent de calculer les fonctions de la famille. Pour trouver $U_i^{(k)}$ par exemple, il suffit de résoudre l'équation aux dérivées partielles scalaires :

$$l_{kk}\, U_i^{(k)} = \lambda_{kk}\, U_i^{(k)}$$

pour les conditions aux limites imposées par le problème physique. Les deux autres fonctions de la famille se déduisent ensuite de $U_i^{(k)}$ par les relations de permutation

$$U_i^{(j)} = l_{jk}\, U_i^{(k)}.$$

*Application au cylindre mince.* — Pour le cylindre mince, de nombreux auteurs ont donné l'expression de $\mathcal{L}$ en coordonnées cylindriques. La vérification des conditions de commutation (4) est, dans ce cas, immédiate. Les fonctions de la famille se calculent de la façon suivante :

En raison de la symétrie cylindrique, la composante $U_n^{(3)}$ du champ de déformation sera de la forme

$$U_n^{(3)} = f(x) \cos n\theta.$$

L'opérateur $l_{33}$ ayant pour expression

$$l_{33} = \frac{1}{a^2} - \beta a^2 \left[ \frac{\partial^4}{\partial x^4} - \frac{2n^2}{a^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{n^2}{a^2} \right],$$

la recherche de $f(x)$ se ramène à la résolution de l'équation différentielle

$$l_{33} f = \lambda f,$$

d'où, pour des conditions aux limites d'articulation,

$$U_n^{(3)} = \sin \frac{m\pi x}{l} \cos n\theta.$$

$l_{13}$ ayant, d'autre part, pour expression — $(\sigma/a)(\partial/\partial x)$,

$$U_n^{(1)} = \cos\frac{m\pi x}{l}\cos n\theta.$$

Enfin, comme

$$t_{23} = \frac{1}{a^2}\frac{\partial}{\partial\theta} + \beta^2\left[(2-\sigma)\frac{\partial^3}{\partial x^2\,\partial\theta} + \frac{1}{a^2}\frac{\partial^3}{\partial\theta^3}\right],$$

il vient

$$U_n^{(2)} = \sin\frac{m\pi x}{l}\sin n\theta.$$

Les trois fonctions de la famille sont ainsi connues et la recherche des modes propres est immédiate.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Détermination des pressions statiques dans les écoulements turbulents.* Note (*) de M. **Marcel Barat**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les composantes transversales de la vitesse au sein d'un écoulement turbulent permanent en moyenne, introduisent une erreur sur la mesure de la pression statique effectuée à l'aide de sondes cylindriques. Nous avons indiqué précédemment les différents types de correction possibles ([1]).

Nous proposons deux méthodes permettant de calculer cette correction.

1. On sait que la pression indiquée P par un orifice situé sur une sphère placée dans un écoulement uniforme de vitesse U où règne la pression statique $p_s$, a pour expression

$$P = p_s + \frac{\rho}{2}U^2 - \frac{9}{4}\frac{\rho}{2}U^2\sin^2\theta,$$

$\theta$ étant l'inclinaison entre le vent relatif au loin et l'axe de l'orifice.

Si l'on place dans un écoulement turbulent dont la vitesse instantanée est $U_i$, une sphère de diamètre D, telle qu'on ait $D < \lambda$ ([1]), l'orifice de prise de pression étant relié à un manomètre correctement amorti, on obtient

$$\frac{1}{T}\int_0^T P\,dt = \overline{P} = \overline{p}_s + \frac{\rho}{2}\overline{U_i^2} - \frac{9}{4}\frac{\rho}{2}\overline{U_i^2\sin^2\theta(t)}.$$

L'expression $\overline{p}_s + \overline{(\rho/2)\,U_i^2}$ peut être déterminée à l'aide d'une sonde de pression totale insensible à l'orientation.

Les dimensions finies de l'orifice de prise de pression situé sur la sphère, introduisent un coefficient $K_t < 9/4$, qu'on peut déterminer par un étalonnage au sein d'un écoulement non turbulent. On peut admettre que ce coefficient reste valable en régime turbulent. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée en faisant osciller une sphère suivant une loi $\theta(t)$, connue.

Deux mesures successives effectuées en un même point au sein d'un écoulement turbulent permettent de déterminer l'expression

$$(1) \qquad \Delta P = \overline{p}_s + \frac{\rho}{2}\overline{U_i^2} - \overline{P} = K_t\frac{\rho}{2}\overline{U_i^2\sin^2\theta(t)}.$$

D'autre part, la pression mesurée $p_{sm}$ par une sonde statique cylindrique, placée dans un écoulement uniforme suivant un angle d'attaque $\theta$, peut être mise sous la forme

$$(2) \qquad p_{sm} = p_s - K_s\frac{\rho}{2}U^2\sin^2\theta.$$

Cette sonde placée au même point, au sein du même écoulement turbulent, étant reliée à un manomètre correctement amorti, on obtient

$$(3)\qquad \overline{p}_s - \overline{p}_{sm} = K_s \overline{\frac{\rho}{2} U_i^2 \sin^2\theta(t)}.$$

Le coefficient $K_s$ restant valable en régime turbulent pour les mêmes raisons que précédemment.

En comparant les expressions (1) et (3), on obtient l'erreur introduite sur la mesure des pressions statiques, sans faire d'hypothèse sur la loi $\theta(t)$ ou sur les valeurs des composantes de la fluctuation de vitesse : $u$, $v$, $w$, soit

$$\overline{p}_s - \overline{p}_{sm} = \Delta P \frac{K_s}{K_t}.$$

2. Si l'on connaît les valeurs $u'^2/\overline{U}^2 = \overline{u}^2/\overline{U}^2$, $\overline{v}^2/\overline{U}^2$, $\overline{\omega}^2/\overline{U}^2$ l'expression (2) permet de calculer l'erreur. En effet, l'angle $\theta$ formé par la vitesse instantanée $U_i$ et l'axe de la sonde, est tel qu'on a

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{v^2 + \omega^2}}{\sqrt{(\overline{U} + u)^2 + v^2 + \omega^2}}.$$

La valeur instantanée indiquée par la sonde est alors

$$p_{sm} = p_s - K_s \frac{\rho}{2}(v^2 + \omega^2),$$

soit pour un amortissement correct :

$$p_s - \overline{p}_{sm} = K_s \frac{\rho}{2} \overline{U}^2 \frac{\overline{v}^2 + \overline{\omega}^2}{\overline{U}^2}.$$

Si l'on admet que la turbulence est homogène et isotrope au voisinage du point où l'on effectue la mesure, on obtient

$$\frac{\overline{p}_s - \overline{p}_{sm}}{\frac{\rho}{2}\overline{U}^2} = K_s \frac{2 v'^2}{\overline{U}^2}.$$

Nous avons effectué des mesures dans un jet plan dont l'épaisseur initiale est $a = 5$ cm, à une distance $x$, telle que $x/a = 20$, sur l'axe du jet dont la vitesse initiale $U_0$ est de l'ordre de 50 m/s.

Les différentes sondes de pression totale et de pression statique avaient un diamètre de l'ordre de 2 mm.

La première méthode nous a fourni une valeur

$$\frac{\overline{p}_s - \overline{p}_{sm}}{\frac{\rho}{2}\overline{U}^2} = 0{,}036.$$

Si l'on adopte $v'/\overline{U} = 0{,}18$, on obtient en utilisant la deuxième méthode :

$$\frac{\overline{p}_s - \overline{p}_{sm}}{\frac{\rho}{2}\overline{U}^2} = 0{,}040.$$

La pression statique mesurée $\overline{p}_{sm}$ était telle que

$$\frac{p_0 - \overline{p}_s}{\frac{\rho}{2}\overline{U}^2} = 0{,}103 \qquad (p_0 \text{ étant la pression ambiante}),$$

soit, après une correction utilisant la première méthode :

$$\frac{p_0 - \overline{p}_s}{\frac{\rho}{2}\overline{U}^2} = 0{,}067.$$

Si l'on admet l'expression

$$\overline{p}_s + \rho\overline{v}^2 = p_0.$$

En adoptant $v'/\overline{U} = 0{,}18$, on obtient,

$$\frac{p_0 - p_s}{\frac{\rho}{2}\overline{U}^2} = 0{,}064.$$

Ces résultats confirment la validité des deux méthodes proposées et celle de l'expression

$$\overline{p}_s + \rho\overline{v}^2 = p_0.$$

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) M. Barat, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1156.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur une nouvelle méthode d'analyse optique des écoulements tridimensionnels.* Note (*) de MM. **Thierry Alziary de Roquefort**, **Jean Decombe** et **Raymond Gœthals**, présentée par M. Joseph Pérès.

On rappelle la méthode des moirés de Fromme ([1]), dont on étudie la sensibilité et l'adaptation à l'analyse optique des écoulements. On montre que l'influence des stries extérieures au plan du moiré est atténuée, d'où une localisation de l'analyse. Des expériences, au Centre d'Études aérodynamiques et thermiques de Poitiers précisent ces résultats.

Soient deux grilles planes parallèles à bandes parallèles alternativement opaques et transparentes; la première grille étant éclairée de façon uniforme et le milieu étant homogène, Fromme ([1]) mit en évidence l'existence de systèmes de franges d'ombre parallèles aux grilles qu'il a appelés « moirés ». Les abscisses des deux grilles étant $x_1$ et $x_2$, leurs périodes $p_1$ et $p_2$, l'abscisse $x$ et la période P d'un moiré sont données par les formules

$$\frac{x-x_1}{x-x_2}=\frac{Kp_1}{Hp_2}, \qquad P=\frac{p_1p_2}{Kp_1-Hp_2},$$

dans lesquelles K et H sont des entiers. L'étude du contraste C défini par

$$C=\frac{E_{max}-E_{min}}{E_{max}+E_{min}}$$

montre que les moirés obtenus avec $K = H = 1$ sont les plus intéressants pour une application à la visualisation.

Si le milieu situé entre les deux grilles n'est pas homogène, le moiré subit des modifications qui traduisent les déviations des rayons, donc, dans le cas de l'étude d'un écoulement gazeux, le gradient normal de densité. Fromme s'était limité au cas de stries situées dans le plan du moiré; il y a alors seulement déplacement des franges. La sensibilité définie comme le déplacement en nombre de franges par radian est donnée par

$$\frac{\sigma}{P}=\frac{|x-x_1|}{p_1}=\frac{|x-x_2|}{p_2},$$

La sensibilité n'est donc limitée que par l'encombrement et les phénomènes de diffraction. On peut pratiquement déceler une déviation de l'ordre de 1″, la sensibilité maximale est donc environ la moitié de celle des meilleures strioscopies.

Nous avons examiné ce qui se passe lorsqu'il y a des stries ailleurs que dans le plan du moiré. Soit $\varepsilon$ la valeur moyenne des déviations des rayons passant par un point M du moiré, soit $\eta_{i\,max}$ l'écart maximal et $\eta$ l'écart moyen des déviations autour de la valeur $\varepsilon$. Nous avons montré que si

$$|\eta_{i\,max}|\leq\frac{P}{2\sigma},$$

le déplacement des franges traduit la valeur moyenne $\varepsilon$ et s'accompagne d'une perte de contraste qui dépend de l'écart moyen et de la sensibilité

$$C = 1 - 4\frac{\sigma}{P}\eta.$$

Par contre, si

$$|\eta_{i\,max}| > \frac{P}{2\sigma},$$

nous sommes amenés à introduire des valeurs réduites $\varepsilon$ et $\eta'$ obtenues en remplaçant les écarts $|\eta_i| < P/2\sigma$ par des écarts $\eta_i'$ plus faibles.

$$\eta_i' = \eta_i - \frac{kP}{2\sigma},$$

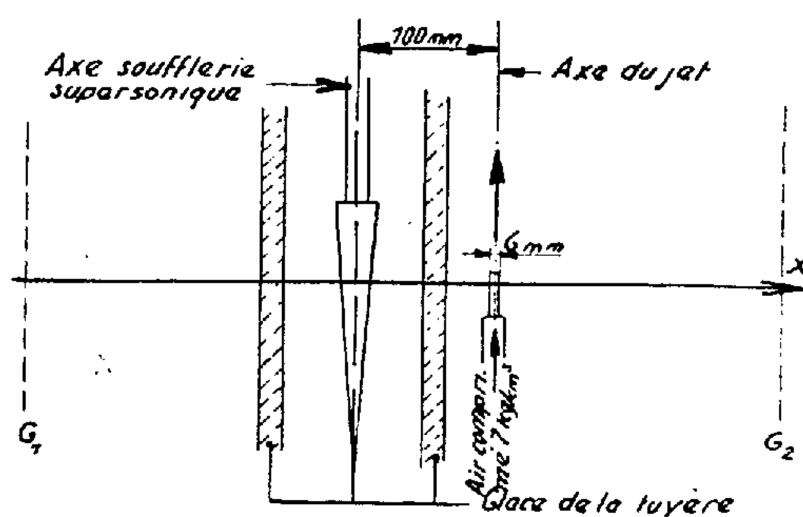
$k$ étant un entier relatif tel que $\eta_i'$ vérifie la relation

$$|\eta_i'| \leq \frac{P}{2\sigma}.$$

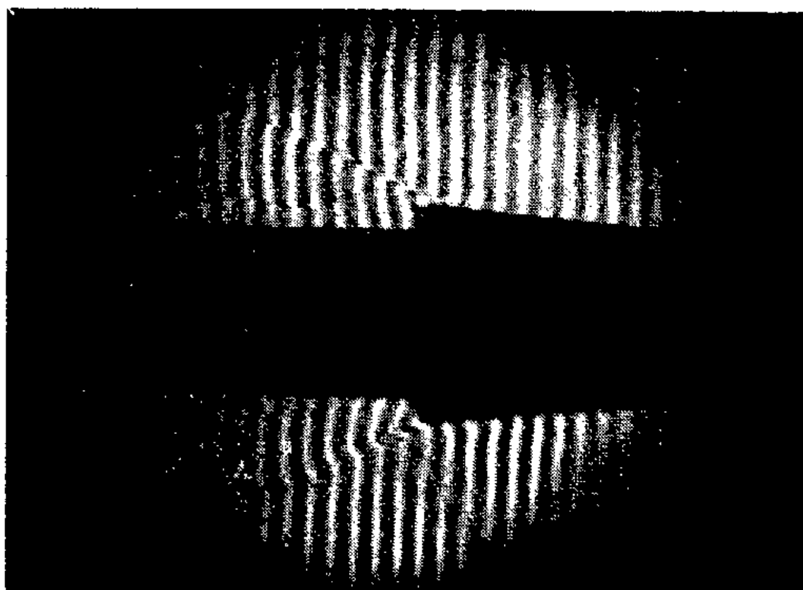
Le déplacement des franges traduit alors la valeur $\varepsilon'$ et le contraste est

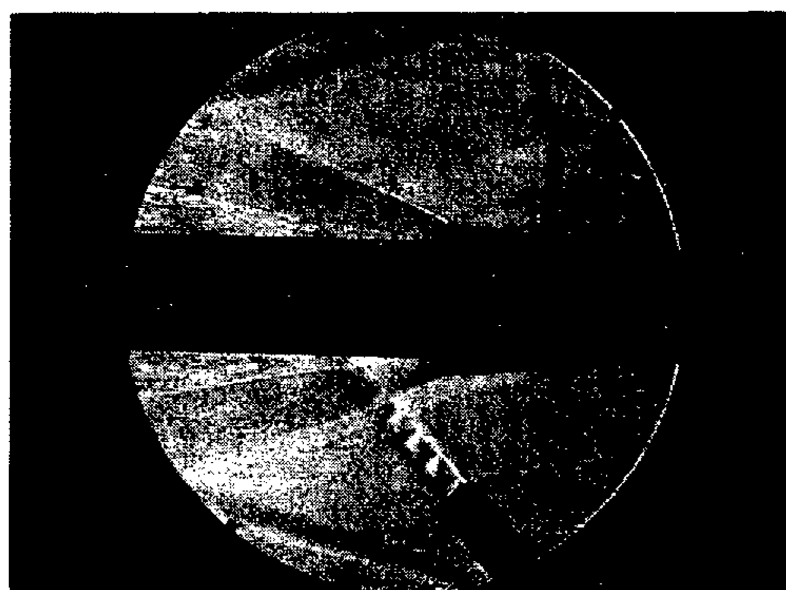
$$C = 1 - 4\frac{\sigma}{P}\eta'.$$

On conçoit qu'on puisse ainsi éliminer l'influence des stries situées en dehors du plan du moiré. Une étude détaillée montre que ceci est possible même si les stries sont très intenses à condition qu'elles ne soient pas trop étendues.







Des vérifications expérimentales de cette propriété ont été effectuées au Centre d'Études aérodynamiques et thermiques de Poitiers. Les photographies ci-contres représentent un jet supersonique et l'écoulement au culot d'un cône placé dans la soufflerie supersonique de 100 mm de côté ($M = 3,44$). La distance de l'axe du jet à l'axe du cône était de 10 mm. Le moiré est localisé successivement dans le plan du jet, puis dans le plan du cône, une photographie par strioscopie permet de comparer les résultats.

(*) Séance du 22 janvier 1962.
(¹) Le procédé Moiré LRSL Mémoire 1 *m*/55.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur un nouveau cas particulier du problème des trois corps.* Note (*) de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. André Danjon.

Le plan des trois corps $M_0$, $M_1$, $M_2$ roulant par hypothèse sur un cône de révolution $\mathcal{C}$ dont l'axe a une direction fixe et dont le sommet est $M_0$, l'étude du mouvement de $M_1$ et $M_2$ par rapport à $M_0$ se ramène à l'intégration d'une équation différentielle $\mathcal{O}$ du troisième ordre par rapport à une variable angulaire $\varphi$. Cas où $\mathcal{C}$ se réduit à son axe. Cas où l'une des masses de $M_1$ et $M_2$ est négligeable.

1. *Hypothèses et notations.* — $f$ est la constante d'attraction universelle; $1$, $m_1$, $m_2$ sont les masses des trois corps $M_0$, $M_1$, $M_2$. Les $M_i$ ($i = 1, 2$) sont rapportés à $M_0$ à l'aide d'un système inertique de trois axes de coordonnées rectangulaires de directions fixes $M_0xyz$. $x_i$, $y_i$, $z_i$ sont les coordonnées de $M_i$. On pose $M_0M_i = r_i$, $M_1M_2 = \Delta_{1,2}$ et l'on désigne par $\mathfrak{T}$ le plan de $M_0$, $M_1$, $M_2$. On suppose que $\mathfrak{T}$ roule sur un cône de révolution $\mathcal{C}$ d'axe $M_0z$, de sommet $M_0$. $\pi/2 - \theta$ est le demi-angle au sommet de $\mathcal{C}$ et $\varphi$ l'angle de la trace de $\mathfrak{T}$ sur le plan $M_0xy$ avec l'axe $M_0x$. $\theta$ étant constant, $\mathfrak{T}$ est défini par $\varphi$; les $M_i$ sont définis dans $\mathfrak{T}$ par leurs coordonnées rectangulaires $x'_i$, $y'_i$. $\theta$, $\varphi$ et $x'_i$, $y'_i$ sont liés à $x_i$, $y_i$, $z_i$ par les relations

$$(1)\quad x_i = x'_i \cos\varphi + y'_i \sin\varphi, \qquad y_i = x'_i \sin\varphi - y'_i \cos\varphi, \qquad z_i = y'_i \sin\theta \qquad (i = 1, 2).$$

Les variables surmontées d'un point, de deux points, ... représentent suivant l'usage des dérivées première, seconde, ... par rapport au temps $t$.

Ce cas est une généralisation du problème plan des trois corps, qui correspond à $\theta = 0$. Il est pratiquement réalisé lorsque $\theta$ varie très lentement, $\dot{\theta}$ étant alors assimilé à une constante physique $\varepsilon$ voisine de zéro.

2. *Cas général.* — L'étude du mouvement de $M_1$ et $M_2$ par rapport à $M_0$ se ramène à l'intégration des deux équations différentielles

$$(2)\quad 3f^{-1}\dot{\varphi}^{\frac{1}{2}}\left(-2\beta\,\mathrm{cotg}\,\theta - \dot{\varphi}^{-2}\,\mathfrak{M}(m_1, m_2, \dot{u}_1, \dot{u}_2) + 3^{-1}\alpha\dot{\varphi}^{-4}(2\dot{\varphi}\dddot{\varphi} - 3\ddot{\varphi}^2 + 2^2\dot{\varphi}^4)\right)$$
$$= m_1 u_1^2(\mathcal{R}(u_1))^3 + m_2 u_2^2(\mathcal{R}(u_2))^3 + m_1 m_2 (u_1 - u_2)^2(\mathcal{R}(u_1 - u_2))^3,$$

$$(3)\quad 2h - 2c_1\dot{\varphi} = 2^{-2}\dot{\varphi}^{-1}(\mathrm{A}u_1^2 + \mathrm{B}u_2^2 + 2\mathrm{C}u_1u_2)$$
$$- \dot{\varphi}^{-2}(\mathrm{D}u_1\dot{u}_1 + \mathrm{E}u_1\dot{u}_2 + \mathrm{F}u_2\dot{u}_2 + \mathrm{G}u_2\dot{u}_1)\cos^{-1}\theta$$
$$+ \dot{\varphi}^{-3}(\mathrm{H}\dot{u}_1^2 + \mathrm{I}\dot{u}_2^2 + 2\mathrm{J}\dot{u}_1\dot{u}_2)\cos^{-2}\theta$$
$$+ \alpha(2^{-2}\dot{\varphi}^{-3}\ddot{\varphi}^2 - \dot{\varphi}) - 2^{-1}\gamma\dot{\varphi}^{-1}\ddot{\varphi}\,\mathrm{cotg}\,\theta - 2^{-2}3\delta\cos^2\theta$$
$$- 2f\dot{\varphi}^{\frac{1}{2}}\left(m_1\mathcal{R}(u_1) + m_2\mathcal{R}(u_2) + m_1m_2\mathcal{R}(u_1 - u_2)\right);$$

avec

$$(4)\qquad x'_i = -2^{-1}\dot{\varphi}^{-\frac{1}{2}}u_i, \qquad u_i = \int y'_i\,\dot{\varphi}^{\frac{3}{2}}\cos\theta\,dt \qquad (i = 1, 2)$$

et

$$\alpha = (a_1\sin\varphi - b_1\cos\varphi)\,\mathrm{cotg}\,\theta + c_1, \qquad \beta = a_1\sin\varphi - b_1\cos\varphi, \qquad \gamma = a_1\cos\varphi + b_1\sin\varphi,$$
$$\mathrm{A} = \mathfrak{M}(m_1, m_2, \lambda_1, \lambda_2), \qquad \mathrm{B} = \mathfrak{M}(m_1, m_2, \mu_1, \mu_2), \qquad \mathrm{C} = -(\lambda_1\mathrm{G} + \lambda_2\mathrm{F}),$$
$$\mathrm{D} = -2^{-1}\dot{\varphi}^{-1}\ddot{\varphi}\,\mathfrak{N}(m_1, m_2, \lambda_1, \lambda_2), \qquad \mathrm{G} = -2^{-1}\dot{\varphi}^{-1}\ddot{\varphi}\,\mathfrak{N}(m_1, m_2, \mu_1, \mu_2),$$

$$H = m_1(1+m_2)\,Q(\varphi), \qquad \dot{J} = -m_1 m_2\,Q(\varphi), \qquad \dot{\delta} = \dot{\varphi}^2\,\mathcal{M}(m_1, m_2, y'_1, y'_2),$$

$$\lambda_1 = 3^{-1}\Big(-2f\dot{\varphi}^{-1}\big((1+m_1)\,r_1^{-3} + m_2\,\Delta_{1,2}^{-3}\big) + 2^{-1}\dot{\varphi}^{-3}(2\dot{\varphi}\dddot{\varphi} - 3\ddot{\varphi}^2 + 2^2\dot{\varphi}^4)\Big)\cos^{-1}\theta,$$

$$\lambda_2 = 2\,3^{-1} f m_1\,\dot{\varphi}^{-1}(\Delta_{1,2}^{-3} - r_1^{-3})\cos^{-1}\theta, \qquad \mathcal{N}(m_1, m_2, X, Y) = \frac{2^{-1}\,\partial\mathcal{M}(m_1, m_2, X, Y)}{\partial X},$$

$$\mathcal{M}(m_1, m_2, X, Y) = (1+m_1+m_2)^{-1}\Big(m_1(1+m_2)\,X^2 + m_2(1+m_1)\,Y^2 - 2m_1m_2XY\Big),$$

$$Q(X) = (1+m_1+m_2)^{-1}\,2^{-2}\,\dot{X}^{-2}\,\ddot{X}^2, \qquad \mathcal{R}(X) = \big(2^{-2}X^2 + \dot{X}^2\dot{\varphi}^{-2}\cos^{-2}\theta\big)^{-\frac{1}{2}},$$

E s'obtenant à partir de D, F à partir de G, I à partir de H, $\mu_1$ à partir de $\lambda_2$, $\mu_2$ à partir de $\lambda_1$ par permutation des indices 1 et 2 et $a_1$, $b_1$, $c_1$ étant les trois constantes des aires, $2h$ la constante des forces vives.

$u_1$ et $u_2$ sont liés par la relation

$$(5) \qquad \mathcal{M}(m_1, m_2, u_1, u_2) - 4\alpha = 0$$

qui permet d'exprimer $u_2$ en fonction de $u_1$ et inversement.

(2) et (3) où l'un des couples $u_i$, $\dot{u}_i$ $(i = 1, 2)$ est remplaçé par sa valeur en fonction de l'autre tirée de (5), ne renferment plus, outre $f$, $m_1$, $m_2$, $a_1$, $b_1$, $c_1$, $2h$, $\theta$, que $u_i$, $\dot{u}_i$, $\sin\varphi$, $\cos\varphi$, $\dot{\varphi}$, $\ddot{\varphi}$, $\dddot{\varphi}$. Elles sont algébriques en $\dot{u}_i$ et l'élimination de $\dot{u}_i$ entre (2) et (3) conduit à une relation algébrique entre $u_i$, $\sin\varphi$, $\cos\varphi$, $\dot{\varphi}$, $\ddot{\varphi}$, $\dddot{\varphi}$. $u_i$ et $\dot{u}_i$ sont des fonctions algébriques de $\sin\varphi$, $\cos\varphi$, $\dot{\varphi}$, $\ddot{\varphi}$, $\dddot{\varphi}$ et si l'on remplace $u_i$ et $\dot{u}_i$ par leurs expressions en fonction de ces cinq dernières variables dans (2) ou (3), on obtient une équation différentielle $\mathcal{D}$ du troisième ordre en $\varphi$ dont l'intégration, si elle est possible, résout complètement le problème. (1) et (4) montrent que $x_i, y_i, z_i$ $(i = 1, 2)$ sont des fonctions algébriques des masses $m_1$, $m_2$, de l'angle constant $\theta$ et de $\sin\varphi$, $\cos\varphi$, $\dot{\varphi}$, $\ddot{\varphi}$, $\dddot{\varphi}$.

3. *Cas particulier où $\mathcal{C}$ se réduit à son axe.* — L'égalité $\theta = \pi/2$ rend illusoires les calculs qui ont abouti aux expressions (4) de $x'_1$ et $x'_2$ et une étude directe est nécessaire. On trouve

$$(6) \qquad x'_i = d_i\,\dot{\varphi}^{-\frac{1}{2}}, \qquad y'_i = \dot{\varphi}^{-\frac{1}{2}}\big(h_i^{-\frac{2}{3}}\lambda^{-\frac{2}{3}} - d_i^2\big)^{\frac{1}{2}} \qquad (i = 1, 2),$$

avec $\lambda = 2^{-2} f^{-1}\,\dot{\varphi}^{-\frac{7}{2}}(2\dot{\varphi}\dddot{\varphi} - 3\,\ddot{\varphi}^2 + 2^2\,\dot{\varphi}^4)$, $d_1$ et $d_2$ étant des constantes liées aux masses $m_1$, $m_2$ par la relation

$$(7) \qquad (d_2 + d_1)^2\Big((1+m_1)\,d_2^3 - m_2\,d_2\,d_1^2 - (1+m_2)\,d_1^3 + m_1\,d_1\,d_2^2\Big) + d_1^2\,d_2^2\,(m_2\,d_2 - m_1\,d_1) = 0$$

et $h_1$, $h_2$ des constantes qui dépendent de $m_1$, $m_2$ et des constantes $c_1$, $d_1$, $d_2$.

L'équation différentielle $\mathcal{D}$ s'écrit

$$(8) \qquad p\big(1 - d_1^2\,h_1^{\frac{2}{3}}\lambda^{\frac{2}{3}}\big)^{\frac{1}{2}} + q\big(1 - d_2^2\,h_2^{\frac{2}{3}}\lambda^{\frac{2}{3}}\big)^{\frac{1}{2}} = \gamma\lambda^{\frac{1}{3}},$$

$p$ étant une constante qui dépend de $m_1$, $m_2$ et des constantes $d_1$, $d_2$, $h_1$ et $q$ s'obtenant à partir de $p$ par permutation des indices 1 et 2.

(1) et (6) donnent les expressions algébriques de $x_i$, $y_i$, $z_i$ ($i = 1, 2$) en fonction de $m_1$, $m_2$, $\sin\varphi$, $\cos\varphi$, $\dot\varphi$, $\ddot\varphi$, $\dddot\varphi$. (7), algébrique et du cinquième degré en $d_2/d_1$, est l'équation obtenue par Tisserand dans son étude directe du cas de Lagrange [1]. L'intégeation de (8) se ramène à l'étude de $\lambda$. Si $\lambda$ est nul, on aboutit au cas de Lagrange [2]. S'il est infini, deux des trois corps $M_0$, $M_1$, $M_2$ se choquent. S'il est fini et non nul, on aboutit encore au cas de Lagrange. D'où le théorème : « Les deux seuls cas dans lesquels le plan $\mathfrak{T}$ des trois corps tourne autour d'un axe de direction fixe situé dans $\mathfrak{T}$ et passant par l'un des corps sont le cas de Lagrange et le cas limite où deux des trois corps se choquent ».

4. *Cas particulier où l'une des masses $m_1$, $m_2$ est négligeable.* — $\theta$ étant à nouveau quelconque, supposons par exemple $m_2 = 0$. (1), (4) et (6) où l'on fait $m_2 = 0$ donnent les expressions algébriques de $x_1$, $y_1$, $z_1$ en fonction de $m_1$, $\theta$, $\sin\varphi$, $\cos\varphi$, $\dot\varphi$. $\mathcal{D}$ se ramène à l'équation différentielle $\mathcal{D}'$ du second ordre en $\varphi$ :

$$\begin{aligned}2h - 2c_1\dot\varphi = {} & 2^{-1}\alpha^{-1}\dot\varphi^{-3}\Big(2^{-1}\alpha^{-2}(2\alpha(\gamma\ddot\varphi - \beta\dot\varphi^2) - \gamma^2\dot\varphi^2\operatorname{cotg}\theta)^2 \\ & - 3\alpha^{-1}\gamma\ddot\varphi(2\alpha(\gamma\ddot\varphi - \beta\dot\varphi^2) - \gamma^2\dot\varphi^2\operatorname{cotg}\theta) + 2^{-1}3^2\gamma^2\ddot\varphi^2\Big)\sin^{-2}\theta \\ & + \alpha(2^{-2}\dot\varphi^{-3}\ddot\varphi^2 - \dot\varphi) - 2^{-1}\gamma\dot\varphi^{-1}\ddot\varphi\operatorname{cotg}\theta - 2^{-2}3\alpha^{-1}\gamma^2\dot\varphi\operatorname{cotg}^2\theta \\ & - 2fm_1^{\frac{3}{2}}(1+m_1)^{-\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}(\alpha^2+\gamma^2\sin^{-2}\theta)^{-\frac{1}{2}}\dot\varphi^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

et le mouvement elliptique de $M_1$ par rapport à $M_0$ permet d'intégrer $\mathcal{D}'$. L'étude du mouvement de $M_2$ par rapport à $M_0$ se ramène alors à l'intégration de l'équation différentielle du second ordre en $u_2$ :

$$\begin{aligned}& 2^{-2}f^{-1}\dot\varphi^{-\frac{7}{2}}\Big(u_2(2\dot\varphi\dddot\varphi - 3\ddot\varphi^2 + 2^2\dot\varphi^4) - 2^2 3\dot u_2\dot\varphi\ddot\varphi + 2^2 3\ddot u_2\dot\varphi^2\Big) \\ & = 2m_1^2(1+m_1)^{-1}\alpha^2(\alpha^2+\ddot\gamma^2\sin^{-2}\theta)^{-\frac{3}{2}} + u_2(\mathcal{R}(u_2))^3 \\ & \quad + m_1\Big(u_2 - 2(1+m_1)^{\frac{1}{2}}m_1^{-\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}\Big)\Big((\mathcal{R}u_2 - 2(1+m_1)^{\frac{1}{2}}m_1^{-\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}})\Big)^3.\end{aligned}$$

(*) Séance du 22 janvier 1962.

[1] TISSERAND, *Traité de mécanique céleste*, I, chap. VIII, Paris, Gauthier-Villars, 1889, p. 129 à 158.

[2] LAGRANGE, *Œuvres*, VI, *Essai sur le problème des trois corps*, Paris, Gauthier-Villars, 1873, p. 229 à 331.

(8, *rue Eugène-Lisbonne, Montpellier, Hérault.*)

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Effets et équilibre des enveloppes de poussières circumstellaires.* Note (*) de M. **Jean-Claude Pecker**, présentée par M. André Danjon.

1. Les observations récentes d'étoiles B dans l'ultraviolet, grâce aux fusées extraterrestres, ont permis à l'équipe de la N.A.S.A. [1] de mettre en évidence un phénomène nouveau dont l'importance est évidemment révolutionnaire. Ils ont montré que le spectre de ces étoiles, pour des longueurs d'onde plus courtes que 2 400 Å, est considérablement affaibli, d'un facteur qui est de l'ordre de 30 pour les étoiles B 0 et qui diminue régulièrement vers les étoiles plus froides. Pour des étoiles du type F, l'accord entre les expériences et les anciennes théories est bon.

Il est évident qu'un tel fait a de graves conséquences : révision des échelles de températures effectives, corrections bolométriques, magnitudes absolues; modification de la théorie des atmosphères, s'il s'agit d'un phénomène stellaire; réestimation de l'étendue des régions d'hydrogène ionisé H II,...

L'origine de cet effet est encore inconnue. Les auteurs des observations lui voient une origine *stellaire*, dans l'absorption par un ion du type : $H\text{-}He^{++}$ (résultant de l'union des ions abondants $H^+$ et $He^+$). Mais Seaton (communication personnelle), grâce à un raisonnement de Mécanique quantique, pense que cette hypothèse est peu vraisemblable. Un effet *interstellaire* est également difficile à admettre : les observations concernent des étoiles très proches, et montrent un effet systématique du type spectral.

Le but de cette Note est de montrer qu'une enveloppe de *poussières circumstellaires* (analogue, toutes proportions gardées, à la couronne F), permet d'expliquer raisonnablement les observations. Il faut remarquer que les calculs qui suivent sont grossiers; il entre dans les intentions de l'auteur de les reprendre avec plus de détails; pour l'instant, il ne s'agit que d'une recherche d'ordres de grandeur.

2. Considérons une couche faite de poussières sphériques de rayon $a$, de masse spécifique $\rho$, au nombre de N par centimètre cube, et située à une distance moyenne $h$ du centre de l'étoile. Soit H l'épaisseur de cette couche. Admettons (hypothèse limitatrice) qu'il s'agisse de particules diélectriques, non absorbantes, d'indice $m$.

Le coefficient d'absorption, par centimètre de parcours du rayonnement est donné par la théorie de Mie [*voir* (2)], et est égal, à la longueur d'onde $\lambda$, à

$$k_\lambda = N \pi a^2 Q(m, \lambda, a). \tag{1}$$

Les observations imposent, aux *courtes* longueurs d'onde :

$$e^{-\tau_\lambda} \sim 20^{-1}, \qquad \text{soit} \quad \tau_\lambda = k_\lambda H \sim 3. \tag{2}$$

La théorie de Mie donne alors $Q \sim 3$, Q devenant négligeable à des longueurs d'onde supérieures à $\lambda_0 = \lambda_0\,(a, m)$. Pour $\lambda_0 = 2\,400$ Å, $m = 1.25$, on trouve que *a est égal à* 1 900 Å.

Il est à noter que la courbe empirique $\tau(\lambda)$ déduites des expériences citées croit nettement plus vite avec $\lambda^{-1}$ que la courbe déduite de la théorie de Mie pour $m = 1{,}25$.

Ce fait renforce notre suggestion suivant laquelle des particules d'une *seule* dimension sont responsables; de plus, il est certain qu'un meilleur accord pourrait être obtenu par un choix convenable de l'indice $m$, notamment en lui donnant une valeur complexe, ou une variation convenable avec la longueur d'onde $\lambda$. Aller plus loin dans cette direction implique des hypothèses sur les propriétés physiques et chimiques des poussières.

4. La valeur ci-dessus de l'épaisseur optique du nuage conduit à $NH = 10^9$. La masse totale de l'enveloppe peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\text{(3)} \qquad M = \frac{4\pi}{3} a^3 \rho\, NH\, 4\pi h^2.$$

Avec $\rho \sim 1$ (diélectrique), et $M \sim 2.10^{33}$ (masse de l'ordre de grandeur de la masse du Soleil ou d'une enveloppe de nébuleuse planétaire), on obtient $h \sim 1$ pc (rappelons qu'à l'enveloppe de nébuleuse planétaire correspond $h \sim 0{,}1$ pc).

Ce résultat semble suggérer que les nébuleuses planétaires sont ce qu'il reste de la zone intérieure d'une telle enveloppe lorsque la température de l'étoile est assez élevée : nous suggérons comme hypothèse de travail *la continuité entre le phénomène « étoile très chaude + nébuleuse planétaire + enveloppe poussiéreuse (hypothétique) » le phénomène « étoile chaude + (nébuleuse planétaire embryonnaire) + enveloppe de poussières assez grosses », et le phénomène « étoile froide + couronne + enveloppe de poussières infimes ».*

5. Un aspect important de cette hypothèse est l'étude de l'équilibre des poussières soumises aux forces de gravité d'une part, aux forces exercées par la pression de la radiation d'autre part. Toujours dans l'hypothèse de sphères poussiéreuses non absorbantes, cet équilibre s'écrit :

$$\text{(4)} \qquad \frac{4\pi}{3} a^3 g \rho = \pi a^2 = \frac{1}{c}\,\frac{h^2}{4R_*^2}\int_0^{\lambda_0} B_\lambda(T)\, dt,$$

où $g$ est la gravité dans l'enveloppe. Si l'on admet que $\int_0^{\lambda_0} B_\lambda(T)\, dt$ est peu différent de $(\sigma/\pi)\, T_*^4$, il vient

$$\text{(5)} \qquad a = \frac{3\sigma}{16\pi c}\,\frac{T_*^4}{g_*}\,\frac{1}{\rho} \sim 0{,}4.10^{-20}\, T_*^4.$$

Pour $T_* = 10^4$ deg, ceci donne $a = 4\,000$ Å. Cette valeur est nettement plus grande que la valeur obtenue tout à l'heure. Nous considérons néanmoins l'accord comme satisfaisant. En effet une valeur plus petite de $m$

aurait conduit tout à l'heure à une valeur plus grande de $a$, cependant qu'une valeur de $\rho$ plus élevée (dans le cas de particules métalliques, on a $\rho \sim 8$) aurait réduit la valeur de $a$ que nous venons d'obtenir : une théorie plus élaborée devrait donc permettre d'obtenir un bien meilleur accord. La considération de particules absorbantes va dans le même sens, car elle diminue l'effet de la pression de radiation, donc la valeur calculée de $a$ par l'expression (5).

Les particules plus grosses tombent et sont volatilisées. Si l'étoile est assez chaude, la masse volatilisée est grande et pourrait former une nébuleuse planétaire. Les particules plus petites sont repoussées vers l'espace interstellaire. Pour des étoiles plus froides la dimension des particules ainsi *triées*, correspondant à l'équilibre, est de plus en plus petite; dans le cas solaire, elles n'interviennent plus. Mais cet effet devrait modifier la longueur d'onde où l'absorption prend place : ceci est contradictoire avec le fait que cette longueur d'onde soit, d'après les observations citées, la même pour les étoiles B 0 et B 8.

5. Les difficultés que nous venons d'évoquer nous paraissent secondaires à côté des ordres de grandeur très satisfaisants obtenus. Elles trouveront sans doute leur solution dans le fait que les poussières ne sont pas parfaitement non absorbantes. Alors, d'une part l'effet de la pression de radiation est réduit, d'autre part, les particules sont volatilisées, progressivement, donc leurs dimensions réduites. Ce phénomène permet peut-être, plus important pour les étoiles B 0 que pour les étoiles B 8, d'expliquer pourquoi les dimensions des poussières seraient sensiblement les mêmes pour ces deux groupes d'étoiles. L'étude détaillée de ce phénomène, tenant compte d'indices complexes, et de phénomènes dépendant du temps, est en cours.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) T. P. STETCHER et J. E. MILLIGAN, *Astron. J.*, 66, 1961, p. 296.

(2) H. VAN DE HULST, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957.

*(Observatoire de Paris-Meudon.)*

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *La détermination des températures de surface des modèles d'atmosphère.* Note (*) de M. **Paul Feautrier**, présentée par M. André Danjon.

1. Nous avons montré que la construction de modèles à flux constant se ramène à la résolution de l'équation intégrale non linéaire (¹)

$$(1) \qquad \gamma_3(p)\, b(0) + \int_0^\infty g_3(p, p')\, d(b(p')) = 1,$$

où

$g_3$ est la moyenne de Rosseland de $2\,E_3\,(\,|\,\tau_\nu(p') - \tau_\nu(p)\,|\,)$;

$\gamma_3$ la moyenne Planck de $2\,E_3\,[\tau_\nu(p)]$;

$b(p)$ la fonction source intégrée $[T(p)/T_e]^4$.

Pour résoudre cette équation, on la remplace par un système d'équations linéaires. Nous avons pu constater lors d'un essai numérique que l'intervention de $b$ (o) sous forme finie rend peu précise la détermination de la température de surface. Nous avons donc cherché pour cela une deuxième formule faisant intervenir, comme (1), $b$ (o) et $db\,(p')$ de façon à pouvoir éliminer $b$(o). Nous avons généralisé pour cela une formule « grise » de Hopf.

2. Toutes les quantités du calcul sont supposées normées, c'est-à-dire divisées par le flux intégré. Considérons

$$(2) \qquad k_\nu(p) = \int_{p'=0}^\infty b_\nu(p')\, E_2(\,|\,\tau_\nu(p') - \tau_\nu(p)\,|\,)\, d\tau_\nu(p') = \int_{-1}^{+1} i_\nu(\tau_\nu(p), \mu)\, \mu^2\, d\mu.$$

On sait que (³)

$$\frac{dk_\nu}{d\tau_\nu} = \frac{1}{2} F_\nu.$$

On introduit la moyenne-flux du coefficient d'absorption et la profondeur optique correspondante :

$$\bar{\varkappa} = \int_0^\infty \varkappa_\nu F_\nu\, d\nu, \qquad \bar{\tau} = \int_0^p \frac{\bar{\varkappa}}{g}\, dp$$

et l'on a

$$\varkappa = \int k_\nu\, d\nu = \frac{\bar{\tau}}{2} + k(0).$$

D'autre part, par analogie avec le cas gris, nous posons

$$(3) \qquad b(p) = \frac{3}{4}\bar{\tau}(p) + \Delta b(p).$$

Pour calculer $\Delta b$ nous pouvons reporter (3) dans (1) et résoudre la nouvelle équation intégrale ainsi formée. Nous pouvons d'autre part utiliser les propriétés remarquables de l'intégrale $k$. Pour cela, nous intégrons (2) par

parties, et nous sommons sur $\nu$ entre zéro et l'infini. Les termes proportionnels à $\bar{\tau}$ disparaissent. En faisant tendre $p$ vers l'infini, les intégrales disparaissent, et l'on obtient une relation entre les parties toutes intégrées :

$$k(0) = \frac{2}{3}\Delta b(\infty).$$

En faisant maintenant $p = 0$, on trouve

$$(4) \qquad \frac{2}{3}\Delta b(\infty) = \frac{1}{3}\Delta b(0) + \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty \mathrm{E}_4(\tau_\nu(p'))\, db_\nu(p').$$

Cette formule peut se simplifier. Introduisons $e_4(p')$, moyenne de Rosseland de $\mathrm{E}_4(\tau_\nu(p'))$ :

$$\frac{2}{3}\Delta b(\infty) = \frac{1}{3}\Delta b(0) + \frac{3}{4}\int_{p'=0}^\infty e_4(p')\frac{\bar{\varkappa}}{g}\,dp' + \int_{p'=0}^\infty e_4(p')\, d\Delta b(p').$$

On a d'autre part la relation évidente

$$\Delta b(\infty) = \Delta b(0) + \int_{p'=0}^\infty d\Delta b(\infty).$$

En éliminant $\Delta b(\infty)$, il vient

$$\Delta b(0) = \int_{p'=0}^\infty (3e_4(p') - 2)\, d\Delta b(p') + \frac{9}{4}\int_{p'=0}^\infty e_4(p')\frac{\bar{\varkappa}}{g}\,dp'.$$

Cette formule permet d'abord de calculer, grâce à (3), la *température de surface*, puisque $\bar{\tau}(0) = 0$. D'autre part l'équation intégrale (1) devient

$$(5) \qquad \int_{p'=0}^\infty \{g_3(p, p') + \gamma_3(p)\,(3e_4(p') - 2)\}\, d\Delta b(p')$$
$$= 1 - \frac{9}{4}\gamma_3(p)\int_{p'=0}^\infty e_4(p')\frac{\bar{\varkappa}}{g}\,dp' - \frac{3}{4}\int_{p'=0}^\infty g_3(p, p')\frac{\bar{\varkappa}}{g}\,dp'.$$

Dans cette équation, les fonctions $g_3$, $\gamma_3$, $e_4$ ne peuvent être calculées que si l'on connaît la fonction $\mathrm{T}(p)$. Toutefois, comme $\mathrm{T}^4(p)$ a pour partie principale $3/4\,\bar{\tau}(p)\,\mathrm{T}_e^4$ qui tend vers l'infini, on peut résoudre (5) comme une équation intégrale linéaire ordinaire, en utilisant à chaque itération le résultat du calcul précédent pour calculer $g_3$, $\gamma_3$, $e_4$. L'expérience montre que la convergence de ce procédé est rapide.

De même, la moyenne-flux $\bar{\varkappa}$ ne peut être calculée *a priori*, sa fonction de poids dépendant de l'atmosphère tout entière. Cependant, il est classique qu'aux grandes profondeurs, la moyenne-flux et la moyenne de Rosseland sont identiques; on peut donc former la première approximation à l'aide de la moyenne de Rosseland, dont il existe des tables, puis procéder par itérations.

3. Dans le cas gris, la formule (4) se réduit à

$$q(\infty) = \frac{4}{3}\Delta b(\infty) = \frac{3}{8} + \frac{3}{2}\int E_3(t)\, q(t)\, dt.$$

Cette formule, due à Hopf [2], a été utilisée par Davison, Marshak et Le Caine, dans leur solution variationnelle du problème gris.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) P. FEAUTRIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1313.

(2) E. HOPF, *Mathematical Problems of Radiative Equilibrium* (*Cambridge Tracts*, n° 31, 1934).

(3) V. KOURGANOFF, *Basics methods in Transfer Problems*, Clarendon Press, 1952.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Variations spectrales de* H. D. 45910 *observées à grande dispersion.* Note (*) de Mme **Véra Doazan**, présentée par M. André Danjon.

On donne les résultats d'observation de spectres de H. D. 45910 pris à grande dispersion. Les variations des vitesses des raies d'absorption principale de l'hydrogène suggèrent une période de 38,5 jours. On note la présence de raies de Fe I dont les vitesses, très différentes de celles de l'hydrogène, renforcent l'hypothèse d'une binaire; mais le mouvement orbital ne semble pas suffisant pour expliquer les importantes variations de structure du spectre.

Les remarquables variations spectrales de H. D. 45910 (1) ont été signalées et discutées par Merrill (2), Plaskett (3), Struve (4), E. M. et G. R. Burbridge (5). Plusieurs séries d'observations ont montré que les raies d'hydrogène subissent de frappantes variations de structure et d'intensité et que les raies métalliques, d'intensité souvent moyenne, sont parfois exceptionnellement intenses. Toutefois, les observations à grandes dispersion ne sont pas nombreuses et la structure complexe des raies n'a pas permis de déterminer de façon sûre une période de variation.

Nous donnons ici quelques résultats d'observation de spectres de H. D. 45910 pris à grande dispersion, (9,7 Å/mm) au télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. On a utilisé des plaques II*a*O chauffées Kodak, le domaine spectral s'étend de 3 100 à 5 100 Å.

*Description du spectre.* — Les raies d'hydrogène de l'étoile centrale sont à peine perceptibles car l'émission et l'absorption de l'enveloppe sont larges et intenses. Toutefois, sur quelques spectres on aperçoit les extrémités des ailes et, par comparaison avec ζ *Tauri*, on pourrait les attribuer au type B 3 (peut-être classe IV). L'absorption de l'enveloppe est double et située dans l'aile violette de l'émission, ce qui donne à la raie un aspect *P Cygni*. La structure des raies varie de façon continue le long de la série Balmer et d'un jour à l'autre.

Les raies métalliques de Fe II, Ti II, Cr II, sont assez larges en émission et absorption et d'intensité moyenne. L'absorption paraît simple, mais une nette dissymétrie du profil suggère fortement la présence d'une deuxième composante d'absorption. Cette dernière est beaucoup moins déplacée que pour les raies d'hydrogène. L'intensité des raies varie lentement; toutefois, un cliché isolé, pris le 30 octobre 1960, présente un spectre α *Cygni* exceptionnellement intense.

La structure de la raie K de Ca II est particulièrement complexe. Elle semble présenter, en plus de la raie interstellaire de vitesse + 18 km/s ± 4 km/s, trois ou quatre composantes d'absorption qui n'ont pas été signalées dans les études antérieures. Dans un essai de décomposition du profil, on a pu isoler deux composantes dont les variations de vitesse sont en accord avec celles de l'hydrogène. Les autres composantes, qui

correspondent à une très grande vitesse d'expansion, ne semblent pas varier dans le même sens; pour préciser leur caractère il faudrait étudier un plus grand nombre de spectres. Cette structure complexe de la raie K se retrouve à un moindre degré dans H. D. 50138 et H. D. 218393. Elle est encore plus compliquée dans les binaires à éclipses comme 31 *Cygni* et ε *Aurigæ*. L'étude de ce spectre devrait se faire raie par raie pour déterminer le profil des absorptions secondaires. Ce travail sera fait ultérieurement; nous donnons ici des résultats concernant seulement les variations des vitesses. Ils sont rassemblés dans le tableau I.

Dans la région de $H_\beta$ on a pu identifier quelques raies faibles de Fe I. La mesure des vitesses n'a été possible que grâce à la présence de raies du spectre de comparaison qui encadrent λ 4871-4872. Ces vitesses sont positives et égales à + 20 km/s pour le cliché W 566 alors que les autres raies donnent — 42 km/s. Merrill avait observé des raies de Ca I et Fe I dans le rouge, dont les variations de vitesse suggéraient une période de 232 jours. En rassemblant les mesures de vitesses données par les différents auteurs cités, on trouve un assez bon accord pour une période de 38,5 jours, très voisine d'un sous-multiple de 232. Nos observations ne sont pas assez nombreuses pour déterminer une période, mais nos mesures de vitesse concordent avec celles de Struve.

Même si l'hypothèse d'une binaire se vérifie par des observations ultérieures, la duplicité ne semble pas suffisante pour expliquer la structure complexe du spectre et ses variations. La présence de plusieurs composantes d'absorption fortement déplacées pour la raie K semble indiquer que ces variations proviennent de l'atmosphère extérieure de l'étoile.

TABLEAU I.

| N° du cliché. | Dates. | | | H(km/s). |
|---|---|---|---|---|
| W 449 | 30 | octobre | 1960 | +18 |
| W 536 | 20 | décembre | » | —39 |
| W 548 | 22 | » | » | —33 |
| W 566 | 24 | » | » | —42 |
| W 573 | 25 | » | » | —43 |
| W 577 | 27 | » | » | —40 |
| W 587 | 29 | » | » | —35 |
| W 594 | 1 | janvier | 1961 | —26 |

(*) Séance du 18 décembre 1961.

(1) H. D. 45910 : α (1950) = 6 h 28 m, δ (1950) = 5°54, *m* = 6,7.

(2) *P. A. S. P.*, 35, 1923, p. 303; *A. P. J.*, 108, 1948, p. 481 et 116, 1952, p. 498.

(3) *P. A. S. P.*, 35, 1923, p. 145; *Pub. Dom. Ap. O. Victoria*, 9, 1927, p. 1.

(4) *A. P. J.*, 98, 1943, p. 212.

(5) *A. P. J.*, 119, 1950, p. 501.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Problème de Cauchy et propagation des ondes de discontinuité en théorie électromagnétique de Born-Infeld.* Note (*) de M. **Jean Lameau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre de la Relativité générale, on étudie le problème de Cauchy pour un schéma champ électromagnétique pur, en théorie de Born-Infeld, ainsi que la propagation des ondes de discontinuité électromagnétiques.

1. Les notations utilisées sont celles d'une Note déjà parue [1]. L'équation $\nabla_\rho p^{\mu\rho} = 0$, compte tenu de la relation

$$p^{\mu\nu} = \frac{s^{\mu\nu} - G\overset{*}{s}{}^{\mu\nu}}{L}, \tag{1.1}$$

peut se mettre sous la forme

$$K^{\mu\rho,\sigma\tau}\nabla_\rho s_{\sigma\tau} = 0, \tag{1.2}$$

avec

$$K^{\mu\rho,\sigma\tau} = g^{\mu\sigma}g^{\rho\tau} - g^{\mu\tau}g^{\rho\sigma} - \overset{*}{s}{}^{\mu\rho}\overset{*}{s}{}^{\sigma\tau} - p^{\mu\rho}p^{\sigma\tau}. \tag{1.3}$$

D'après (1.3),

$$K_{\mu\rho,\sigma\tau} = -K_{\rho\mu,\sigma\tau} = -K_{\mu\rho,\tau\sigma} = K_{\sigma\tau,\mu\rho}. \tag{1.4}$$

2. Sur une hypersurface (S) du genre espace, d'équation $x^0 = 0$, on donne les valeurs de $s_{\mu\nu}$, de $g_{\mu\nu}$ et de $\partial_0 g_{\mu\nu}$. Une dérivation sur (S) donne $\partial_k s_{\mu\nu}$, $\partial_k g_{\mu\nu}$, $\partial_{ik} g_{\mu\nu}$ et $\partial_{k0} g_{\mu\nu}$ ($i$, $k$ = 1, 2, 3). Les données de Cauchy permettent donc de calculer les symboles de Christoffel. Les inconnues sont $\partial_0 s_{\mu\nu}$ et $\partial_{00} g_{\mu\nu}$. $K^{\mu\rho,\sigma\tau}$, qui ne dépend que de $g_{\mu\nu}$ et $s_{\mu\nu}$, est déterminé sur (S) par les données de Cauchy.

D'après (1.2), on a, sur (S),

$$K^{\mu 0,\sigma\tau}\partial_0 s_{\sigma\tau} + D^\mu(\text{d. C.}) = 0, \tag{2.1}$$

$D^\mu$ (d. C.) ne dépendant que des données de Cauchy.

Le champ $s_{\mu\nu}$ dérive d'un potentiel-vecteur $\varphi_\mu$. On a donc

$$\nabla_\rho \overset{*}{s}{}^{\mu\rho} = 0, \tag{2.2}$$

ce qui donne sur (S) :

$$\varepsilon^{\lambda 0\nu\rho}\partial_0 s_{\nu\rho} + E^\lambda(\text{d. C.}) = 0, \tag{2.3}$$

Pour $\lambda = 0$, (2.3) donne $E^0$ (d. C.) = 0, condition imposée aux données de Cauchy sur (S). Pour $\lambda = k$, (2.3) fournit toujours les trois inconnues $\partial_0 s_{ik}$. On obtient les trois dérivées $\partial_0 s_{0k}$ à l'aide de (2.1), qui peut s'écrire

$$K^{j0.0k}\partial_0 s_{0k} + F^j(\text{d. C.}) = 0, \tag{2.4}$$

$F^j$ d. C.) désignant une grandeur déjà connue grâce aux données de Cauchy. D'après (2.4) le problème de Cauchy aura une solution unique, sauf dans le cas où l'on a partout sur (S) la relation

$$\text{Dét}[K^{j0,0k}] = 0. \quad (2.5)$$

Pour $j = 0$, (2.4) donne $F^0$ (d. C.) $= 0$, condition imposée aux données de Cauchy sur (S).

3. Ce problème peut se traiter à l'aide des conditions de compatibilité de Hadamard. Soit une hypersurface (S) d'équation $f(x^\alpha) = 0$ à la traversée de laquelle $s_{\mu\nu}$ est continu, alors que $\partial_\sigma s_{\mu\nu}$ ne l'est pas. $g_{\mu\nu}$ et $\partial_\sigma g_{\mu\nu}$ sont continus à la traversée de (S), alors que $\partial_{\rho\sigma} g_{\mu\nu}$ peut ne pas l'être. D'après les conditions de Hadamard,

$$[\nabla_\rho s_{\sigma\tau}] = [\partial_\rho s_{\sigma\tau}] = \sigma_{\sigma\tau} l_\rho \quad (l_\rho = \partial_\rho f). \quad (3.1)$$

D'après (1.2), (2.2) et (3.1),

$$\left\{\begin{array}{l} K^{\mu\rho,\sigma\tau}\sigma_{\sigma\tau} l_\rho = 0, \\ \sigma_{\mu\nu} l_\rho + \sigma_{\nu\rho} l_\mu + \sigma_{\rho\mu} l_\nu = 0. \end{array}\right. \quad (3.2)$$

Toujours d'après les conditions de Hadamard,

$$[\partial_{\mu\nu}\varphi_\rho] = \Phi_\rho l_\mu l_\nu. \quad (3.3)$$

D'où, puisque $s_{\mu\nu} = \partial_\mu \varphi_\nu - \partial_\nu \varphi_\mu$,

$$\sigma_{\mu\nu} = \Phi_\nu l_\mu - \Phi_\mu l_\nu. \quad (3.4)$$

Reportons (3.4) dans (3.2); on trouve, compte tenu de l'antisymétrie de $K^{\mu\rho,\sigma\tau}$,

$$K^{\mu\rho,\sigma\tau} l_\rho l_\sigma \Phi_\tau = 0. \quad (3.5)$$

Pour que les $\Phi_\tau$ ne soient pas tous nuls, il faut donc que

$$\Delta \equiv \text{Dét}[K^{\mu\rho,\sigma\tau} l_\rho l_\sigma] = 0. \quad (3.6)$$

Pour une hypersurface d'équation $x^0 = 0$, (3.6) coïncide avec (2.5).

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(¹) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2208.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la variation de la distance interatomique à partir d'approximations faites sur les intégrales de recouvrement dans le cas de la transition* $a \rightarrow X^2\Sigma^+$ *de la molécule* Al O. Note (*) de M. **Maurice Bécart**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons appliqué à la molécule Al O les calculs développés par J. Ruamps [3] pour la molécule du type Au Cu et nous avons pu évaluer la variation de la distance interatomique pour la transition $a \rightarrow X^2\Sigma^+$.

Sachant que la probabilité de transition électronique entre deux niveaux est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement, l'intensité des bandes en émission a pour expression [1]

$$I^{V'V''} = \frac{64}{3}\pi^4 c N_{V'} \nu^4 \overline{R}_e^2 \left[\int \psi_{V'}\psi''_{V''}\, dr\right]^2.$$

Pour un oscillateur harmonique de masse réduite $\mu$, de fréquence de vibration $\omega_0$, la fonction d'onde normée, si l'on prend des unités quelconques comme unités de longueur et d'énergie, s'écrit [2]

$$\psi_V = (2^V V!)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi h}{\mu\omega_0}\right)^{-\frac{1}{4}} H_V\left(\sqrt{\frac{\mu\omega_0}{h}}\, x\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{\mu\omega_0}{h}x^2}$$

l'abscisse $x$ est comptée à partir de la position d'équilibre de l'oscillateur.

Mais si, pour l'oscillateur de fréquence de vibration $\omega$, on choisit comme unité de longueur « l'unité » $= 1/(2\pi)\sqrt{hc/\mu\omega}$, la fonction d'onde s'écrit simplement [3]

$$\psi_V = \sqrt{\frac{1}{2^V V!\sqrt{\pi}}}\, H_V(x)\, e^{-\frac{x^2}{2}},$$

$H_V(x)$ étant le polynome d'Hermite défini par

$$H_V(x) = (-1)^V e^{x^2} \frac{d^V}{dx^V}(e^{-x^2}).$$

En conservant les notations de Hutchinson [4], mais en introduisant la différence $\Delta$ entre les distances internucléaires d'équilibre $r'$ et $r''$, $\Delta = (r' - r'')$ et dans le cas où $\omega' = \omega'' = \omega$, l'intégrale de recouvrement peut se mettre sous la forme [3]

$$(V'V'')_0 = \sqrt{\frac{V'!}{V''!}}\, e^{-\frac{\Delta^2}{4}} \left(\frac{\Delta}{\sqrt{2}}\right)^{V''-V'} L_{V'}^{V''-V'}\left(\frac{\Delta^2}{2}\right) \qquad \text{si} \quad V'' > V',$$

expression dans laquelle $L_{V'}^{V''-V'}$ est un polynome de Laguerre défini par

$$L_n^a(x) = \frac{1}{n!}\, e^x x^{-a} \frac{d^n}{dx^n}(e^{-x} x^{n+a}).$$

Lorsque, dans la distribution des intensités, on ne s'intéresse qu'à la séquence principale, alors $V' = V''$ et l'intégrale de recouvrement s'écrit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi'_{V'} \psi''_{V''}\, dr = e^{-\frac{\Delta^2}{4}} L^0_{V'}\left(\frac{\Delta^2}{2}\right).$$

En faisant usage des tables de Tricomi [5], nous avons calculé la répartition des intensités dans la séquence principale de la transition $a \rightarrow X^2\Sigma^+$ de la molécule Al O et pour

$$3{,}162 \leqq \Delta \leqq 7{,}746, \qquad 0 \leqq V' \leqq 10.$$

Ces valeurs sont données dans le tableau ci-après; elles prolongent les résultats calculés par Ruamps pour $0{,}447 \leqq \Delta \leqq 3{,}000$.

| | $V' = V''$. | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Δ. | 0. | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. |
| 3,162..... | 674 | 10 781 | 8 254 | 4 791 | 1 124 | 6 757 | 2 944 | 71 | 3 368 | 4 882 | 2 078 |
| 3,316..... | 409 | 8 276 | 10 734 | 1 882 | 3 774 | 6 039 | 401 | 2 038 | 5 060 | 2 578 | 0 |
| 3,464..... | 248 | 6 197 | 12 146 | 248 | 6 197 | 3 579 | 248 | 4 492 | 3 798 | 248 | 1 225 |
| 3,742..... | 91 | 3 283 | 12 060 | 1 226 | 6 783 | 24 | 4 270 | 3 629 | 9 | 2 514 | 3 960 |
| 4,000..... | 34 | 1 644 | 9 695 | 5 103 | 3 135 | 2 111 | 4 848 | 107 | 2 691 | 3 730 | 420 |
| 4,243..... | 12 | 790 | 6 815 | 8 342 | 264 | 5 339 | 1 436 | 1 679 | 4 082 | 415 | 1 379 |
| 4,472..... | 5 | 368 | 4 363 | 9 468 | 549 | 5 352 | 54 | 4 336 | 1 206 | 993 | 3 556 |
| 4,690..... | 2 | 167 | 2 606 | 8 739 | 3 046 | 2 778 | 2 116 | 3 401 | 123 | 3 508 | 1 399 |
| 4,899..... | 0 | 74 | 1 475 | 7 034 | 5 781 | 461 | 4 481 | 782 | 2 312 | 2 660 | 51 |
| 5,099..... | – | 33 | 800 | 5 131 | 7 436 | 136 | 4 619 | 100 | 3 841 | 348 | 1 988 |
| 5,292..... | – | 14 | 419 | 3 472 | 7 702 | 1 650 | 2 790 | 1 795 | 2 654 | 420 | 3 204 |
| 5,657..... | – | 3 | 106 | 1 345 | 5 593 | 5 680 | 0 | 4 147 | 72 | 3 385 | 97 |
| 6,000..... | – | 0 | 25 | 442 | 2 930 | 6 497 | 2 394 | 1 166 | 3 093 | 584 | 2 269 |
| 6,325..... | – | 0 | 5 | 130 | 1 243 | 4 686 | 5 373 | 214 | 3 025 | 982 | 2 150 |
| 6,633..... | – | 0 | 1 | 35 | 452 | 2 560 | 5 631 | 2 820 | 368 | 3 349 | 0 |
| 6,928..... | – | 0 | 0 | 9 | 147 | 1 158 | 4 048 | 5 014 | 576 | 1 961 | 1 913 |
| 7,211..... | – | 0 | 0 | 2 | 44 | 455 | 2 287 | 4 975 | 3 040 | 57 | 3 015 |
| 7,483..... | – | 0 | 0 | 0 | 12 | 161 | 1 090 | 3 585 | 4 681 | 924 | 1 171 |
| 7,746..... | – | 0 | 0 | 0 | 3 | 52 | 454 | 2 078 | 4 466 | 3 137 | 2 |

*N. B.* — Les nombres portés dans le tableau représentent les valeurs de l'intégrale de recouvrement multipliées par $10^5$.

L'étude ayant aussi été faite dans le cas général [3], c'est-à-dire dans le cas où $\omega' \neq \omega''$, J. Ruamps a montré que, à la condition de ne considérer que la séquence principale, les valeurs des intensités des bandes calculées à partir des tables de Tricomi restaient valables, tant que $V' = V'' < 4$ et si $\omega''/\omega' \leqq 1{,}22$. Or nous avons montré [6] que l'équation, qui représentait le système de bandes considéré, était

$$\nu = 33\,091 + 834{,}8\, V' - 0{,}999\, V'^2 - 967{,}2\, V'' + 5{,}83\, V''^2,$$

c'est-à-dire que, pour ce système,

$$\frac{\omega''}{\omega'} = \frac{967{,}2}{834{,}8} = 1{,}16 < 1{,}22.$$

Il nous est donc permis de nous reporter au tableau des valeurs des intensités calculées dans le cas particulier où $\omega' = \omega''$.

La distribution des intensités, dans les bandes de la séquence principale, nous a montré que nous nous trouvions dans un cas où $\Delta$ était voisin de 4,243.

Comme $\Delta = r' - r''$ nous avons donc

$$r' - r'' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{hc}{\mu\omega}}\,\Delta = \frac{1}{0,1725\sqrt{\mu_A\omega}}\,\Delta,$$

$\mu_A$ étant la masse réduite en unité atomique et $r' - r''$ s'exprimant en angströms.

Pour Al O, $\mu_A = 10,0452$ et comme $\omega$ est défini par (3) :

$$\sqrt{\omega} = \frac{\sqrt{\omega'} + \sqrt{\omega''}}{2} = \frac{\sqrt{834,8} + \sqrt{967,2}}{2} = 30,$$

on obtient finalement

$$r' - r'' = 0,26 \text{ Å},$$

la précision obtenue par ce mode de détermination étant de 0,03 Å.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) G. HERZBERG, *Spectra of diatomic Molecules*, Van Nostrand, 1950; 2e éd., p. 200 et suiv.

(2) PLUVINAGE, *Éléments de Mécanique quantique*, Masson, Paris, 1955.

(3) J. RUAMPS, *Thèse*, Lille, 1957.

(4) HUTCHISSON, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 410.

(5) F. TRICOMI, *Atti. Acad. Sc. Torino, Cl. Sc. Fis. Mat. Nat.*, 76, 1941, p. 288.

(6) M. BÉCART, *Thèse*, Lille, 1960.

THERMOMÉTRIE. — *Mesure indirecte du gradient de température par interférométrie dans une cellule à gradient vertical.* Note (*) de M. **Jacques Chanu** et M$^{lle}$ **Lydie Mousselin**, présentée par M. Maurice Roy.

Dans l'étude de l'effet Soret des solutions aqueuses qui utilise un gradient vertical de température, la mesure de ce dernier peut être obtenue après un « tarage thermique » préalable de la cellule. On établit une relation semi-expérimentale entre le gradient thermique et le gradient d'indice qui en résulte, pour l'eau pure dont il existe des tables précises de l'indice de réfraction en fonction de la température.

Dans une cellule à gradient thermique vertical (deux plans horizontaux distants de $a$ séparent la solution étudiée des eaux de circulation à température fixe), la mesure du gradient de température est un problème expérimental beaucoup plus délicat à résoudre que la mesure des températures elles-mêmes qui peut se faire par des procédés classiques (thermomètres de haute précision, thermistances, etc.).

Si l'on fait abstraction des concentrations extrêmes ($> 2$ N), les solutions aqueuses des principaux électrolytes présentent, dans les conditions normales, une conductibilité thermique très voisine de celle de l'eau pure à la même température [1], laquelle est constante pratiquement dans les intervalles que nous avons utilisés (0 à 10 ou 12°C) [2].

Il s'en suit que, pour un régime donné de l'appareil, le gradient de température est sensiblement :

— le même dans ces solutions que dans l'eau pure;

— constant sur toute la hauteur $a$ de la cuve.

De sa mesure précise en fonction des températures $T_0$ et $T_1$ des circulations, on peut alors, par application de l'équation de Fourier en régime permanent, déduire les constantes thermiques de l'appareil de façon à connaître, au cours des expériences ultérieures, le gradient thermique dans les solutions.

Or ce « tarage thermique » est effectivement réalisable par la mesure du gradient d'indice de réfraction grad $n$ qui résulte d'un gradient de température grad T dans l'eau pure :

$$\text{grad}\, n = \frac{\partial n}{\partial T}\, \text{grad}\, T, \qquad (1)$$

car la fonction expérimentale $\partial n/\partial T$ peut être déduite avec une bonne sécurité du tableau de l'indice $n$ à différentes températures et pour diverses longueurs d'onde (sept décimales) [3].

Le procédé interférométrique est celui qu'on utilise dans la mesure de l'effet Soret pur [application de la méthode des franges de Young-Rayleigh [4]] : on mesure la différence de marche entre deux niveaux de

la cuve de cotes $z_I$ et $z_{II}$ choisies symétriques par rapport au plan médian de cote $a/2$. La cuve, remplie d'eau pure, est éclairée horizontalement par un faisceau de lumière cylindrique monochromatique ($\lambda = 5\,460,7$ Å) perpendiculaire, par conséquent, au gradient de température $d\text{T}/dz$. Deux minces pinceaux interférents I et II sont individualisés à leur sortie de la cuve par deux fentes fines $f_I$ et $f_{II}$ horizontales et distantes de $\delta z_0$. La superposition des images de la fente d'entrée du système optique, agrandies par diffraction, forment des franges d'interférence réelles qu'on amène à coïncider avec les éléments d'une grille située sur la fenêtre d'un photomultiplicateur. Le flux lumineux qu'il reçoit est ainsi modulé par le déplacement des franges d'interférence devant la grille au cours de l'établissement du gradient thermique. Cette modulation est enregistrée graphiquement ([5]).

Lorsqu'un rayon lumineux chemine dans un milieu où règne un gradient d'indice, il s'incurve et sa trajectoire dépend de la valeur du gradient en chaque point. Puisque $dn/dz$ varie avec T ($d^2n/d\text{T}^2 \neq 0$) l'angle $\alpha$ qu'il fait avec l'horizontale à sa sortie de la cuve est fonction de la cote d'émergence $z$ si bien que la théorie des franges de Young-Rayleigh n'est plus strictement applicable. En fait, on peut montrer que la différence de marche $\Delta$ prend encore la forme ([6])

$$\Delta = \langle \alpha \rangle \delta z, \tag{2}$$

à condition de voir dans le premier facteur du deuxième membre la valeur moyenne de l'angle de déviation $\alpha$, $\delta z$ désignant alors la distance verticale des pinceaux I et II à leur émergence de la cuve.

Si $l$ est l'épaisseur de liquide traversée, l'ordre d'interférence K qui s'établit concurremment au gradient $d\text{T}/dz$ s'écrit :

$$\text{K} = -\delta z \frac{l}{\lambda} < \frac{dn}{d\text{T}} > \frac{d\text{T}}{dz}, \tag{3}$$

expression qu'on peut mettre à profit pour obtenir $d\text{T}/dz$, compte tenu des caractéristiques géométriques de l'appareil et des données expérimentales $\text{T}_0$, $\text{T}_1$ et K. Nous avons montré ailleurs ([6]) comment la distance $\delta z$ et la valeur moyenne $< dn/d\text{T} >$, qui dépendent précisément du gradient $d\text{T}/dz$ cherché, peuvent être obtenues à partir des tableaux dérivés des valeurs expérimentales $n(\text{T})$ ([3]), à condition de connaître *a priori* l'ordre de grandeur de la température moyenne des pinceaux à leur sortie de la cuve :

$$\overline{\text{T}}_{\text{moy}} = \frac{\text{T}_0 + \text{T}_1}{2} + \text{L}l \left| \frac{dn}{d\text{T}} \right| \left( \frac{d\text{T}}{dz} \right)^2. \tag{4}$$

Dans cette dernière formule où L est la distance-air équivalente entre l'eau de la cuve et le plan des fentes $f$, il suffit de prendre pour $|dn/d\text{T}|$ la valeur qui correspond à $(\text{T}_0 + \text{T}_1)/2$ et pour $d\text{T}/dz$ la quantité

$(T_1 - T_0)/a$. Le gradient thermique réel dans la cuve est alors donné par la racine positive de l'équation

$$(5)\qquad \left(\frac{\frac{K\lambda}{l}Ll}{\delta z_0\left|\frac{dn}{dT}\right|_{\bar{T}_{moy}}}\left|\frac{d^2n}{dT^2}\right|_{\bar{T}_{moy}}\right)\left(\frac{dT}{dz}\right)^2+\frac{dT}{dz}-\frac{\frac{K\lambda}{l}}{\delta z_0\left|\frac{dn}{dT}\right|_{\bar{T}_{moy}}}=0.$$

Ce calcul approximatif qui, bien entendu, n'est applicable qu'à des circonstances expérimentales bien déterminées, se justifie cependant en regard des méthodes longues d'approximations successives et des difficultés soulevées par la mesure directe précise du gradient de température (7).

Le résultat est d'autant plus précis que la distance L est plus faible. A titre d'indication nous donnons, dans la seconde colonne du tableau suivant, le rapport de l'intervalle de température existant dans la solution à la différence $T_1 - T_0$ pour une série de « tarages thermiques ». L'erreur quadratique moyenne sur ce rapport peut être évaluée à $3,6.10^{-3}$.

| $T_1 - T_0$ (°C). | $\frac{\Delta T_{sol}}{T_1 - T_0}$. | $T_1 - T_0$ (°C). | $\frac{\Delta T_{sol}}{T_1 - T_0}$. |
|---|---|---|---|
| 9,795 | 0,891 | 10,155 | 0,896 |
| 9,825 | 0,888 | 10,065 | 0,889 |
| 10,01 | 0,890 | 9,855 | 0,897 |
| 10,015 | 0,889 | | |

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) A. F. KAPUSTINSKIJ et I. I. RUZAVIN, *Zh. fiz. Khim. S. S. S. R.*, 29, 1955, p. 2222.

(2) *American Institute of Physics Handbook*, New-York, 1957, p. 4-70.

(3) L. W. TILTON et J. K. TAYLOR, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 20, 1938, p. 419.

(4) J. CHANU, *Thèse*, Paris, 1957.

(5) J. CHANU et F. PARRA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1610.

(6) J. CHANU, L. MOUSSELIN et F. PARRA, *Revue d'Optique* (sous presse).

(7) Le calcul basé sur l'analyse des variations d'indice correspondant aux niveaux I et II est beaucoup plus laborieux. Il ne fournit pas une précision qui justifie son emploi.

ULTRASONS. — *Influence du phénomène de relaxation, produit au sein de solutions soumises à un rayonnement ultrasonore, sur le rendement des effets chimiques et la luminescence.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois** et **Berdj Badilian**, présentée par M. Jean Lecomte.

La relaxation entraîne une diminution importante de certains effets physico-chimiques produits par les ultrasons en fonction du temps. Dans son mode II, les effets chimiques sont nuls, ainsi que la luminescence; et, les effets mécaniques concourant à la production d'émulsions ou d'érosion sont, par contre, maximaux.

Une solution aqueuse soumise à un rayonnement ultrasonore est le siège de manifestations physicochimiques en présence de cavitation, telles que : l'oxydation et la luminescence.

La cavitation dépendant de la relaxation ([1]), les effets chimiques et la luminescence sont fonction de cette relaxation, ainsi que le montrent les expériences réalisées dans les conditions suivantes :

On a utilisé un générateur d'ultrasons de F = 1 MHz, dont on gardait la puissance constante à P = 60 W pour une surfaceé mettrice du transducteur de 12 cm², rayonnant dans une cuve parallélépipédique de volume de 200 cm³. Pendant les traitements, la température était fixée par un système de réfrigération à une valeur de $35 \pm 1$°C. L'exemple rapporté ici, pour l'étude de la luminescence ou de l'oxydation en présence de la relaxation concerne une solution de KI à 50 % dont le volume était de 40 cm³. L'iode libéré au cours du traitement produit une coloration de la solution. Celle-ci était mesurée par un électrophotomètre et sa valeur était enregistrée en continu. Il en a été de même pour la luminescence, dont l'intensité se mesurait à l'aide d'un photomultiplicateur d'électrons. La différenciation des modes se faisait, en même temps, par l'enregistrement continu de la valeur de l'intensité ultrasonore mesurée par thermocouple.

*Résultats.* — En considérant les enregistrements à puissance et température constantes : *a.* de la cinétique de l'iode libéré (*fig.* 1); *b.* de l'intensité de la luminescence en $f(t)$ (*fig.* 2), on remarque, qu'en présence de la relaxation, les *effets chimiques et la luminescence se produisent uniquement dans les modes* I.

En premières conséquences : 1° pour les études relatives aux rendements des effets chimiques, l'expression « durée de traitement » devient une notion insuffisante, et il apparaît nécessaire de préciser le temps efficace, au cours duquel des effets chimiques sont produits; 2° le rendement des effets chimiques et le nombre des photons, émis dans un temps donné, dépendent de cette relaxation. Nous avons déjà montré ([1]) que, pour une température et un volume de solution donnés, on a le mode I

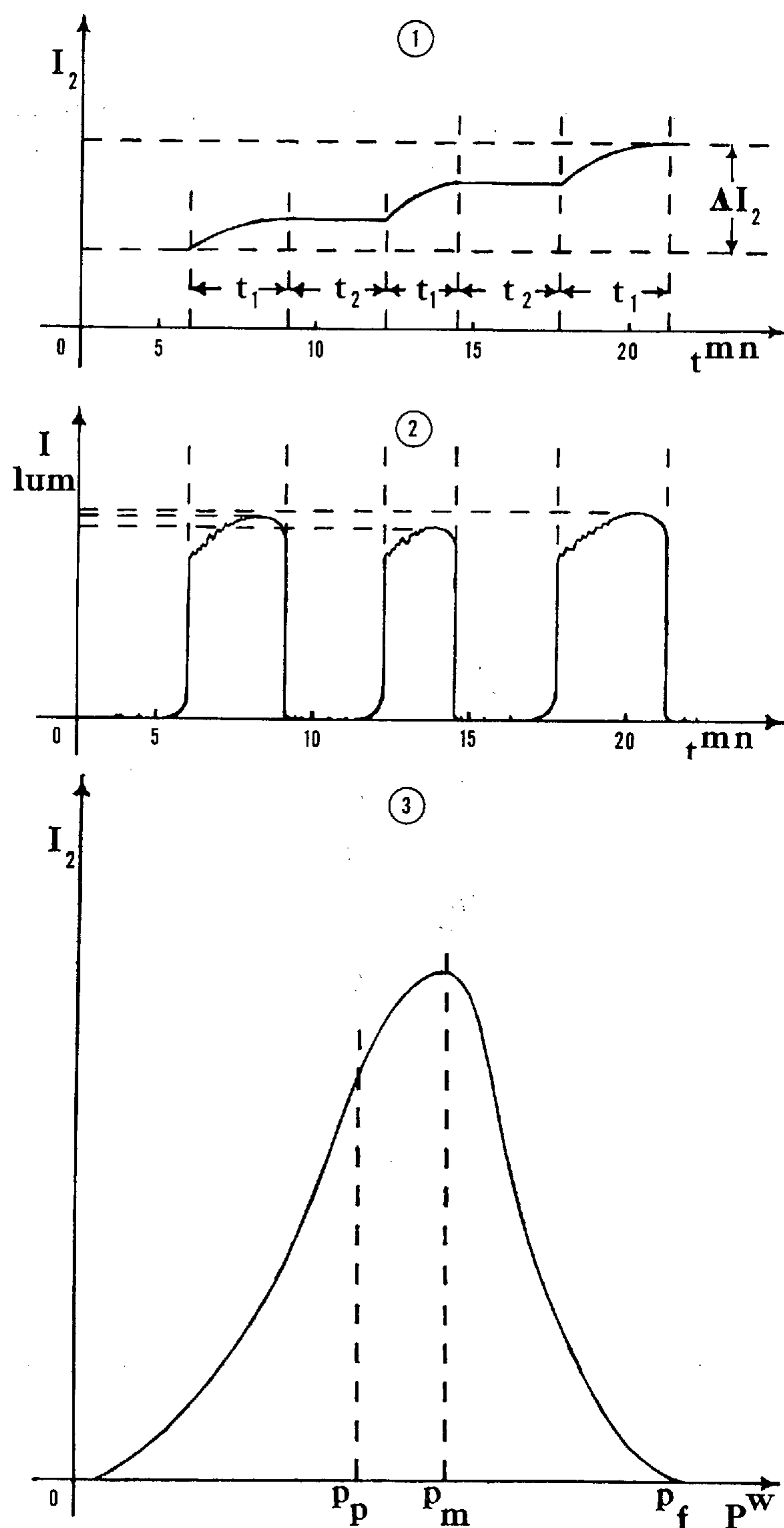



Fig. 1. — Cinétique de l'iode libéré par les ultrasons en présence de la relaxation.

Fig. 2. — Variation de la luminescence produite par les ultrasons en présence de la relaxation.

Fig. 3. — Variation de l'iode libéré par les ultrasons en fonction de la puissance ultrasonore exprimée en watts.

pour $P < P_p$, le mode II pour $P > P_f$, la durée du mode I tendant vers zéro, au fur et à mesure qu'on s'approche de $P_f$. En tenant compte de ces résultats et de la constatation ci-dessus, on établit que la libération d'iode en fonction de la puissance de $P = 0$ à $P = P_p$ est une fonction croissante, passant par un maximum pour $P_p < P < P_f$ et nulle pour $P > P_f$.

La relation $I_2 = f(P)$, représentée par la figure 3, et vérifiée expérimentalement, montre que le maximum d'effets chimiques correspond à une puissance et à une température précises. Dans un même ordre d'expérience, on a vérifié en outre, que l'absence de luminescence ou d'effets chimiques à $P_f$, pour une certaine température, se produisait, dans tous les cas, lorsque la valeur de $P_f$ était diminuée ou augmentée par accroissement ou décroissement de la température de la solution. Ainsi, la libération d'iode et la luminescence s'annulent au même instant si le passage au mode II est créé par une augmentation de température ou une augmentation de puissance.

*Conclusion.* — Les effets chimiques et la luminescence, engendrés par les ultrasons, sont liés à la relaxation et dépendent, par conséquent, de la valeur de la puissance et de la température. L'absence d'effets chimiques et de luminescence, dans le mode II, lorsque l'intensité ultrasonore est maximale reste cependant paradoxale et l'explication de ces résultats semble reposer sur la nature et la vibration des bulles de cavitation formées. L'explication de ces effets sera celle du phénomène de relaxation lui-même.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) M. Degrois et B. Badilian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 231.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Sur l'aimantation d'échantillons de fer de zone fondue d'épaisseur inférieure à la largeur moyenne des domaines de Weiss.* Note (*) de MM. **Francis Dabosi**, **Israël Epelboin** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous examinons ici l'influence de l'épaisseur d'échantillons de fer de zone fondue, caractérisé par des domaines de Weiss larges et réguliers, sur certaines propriétés magnétiques étroitement liées à la pureté du fer.

Les échantillons se présentent sous forme de couronnes minces découpées par polissage électrolytique, recuites deux jours sous hydrogène pur et sec à 850°C et refroidies lentement au four. Un léger polissage électrolytique élimine la couche superficielle perturbée et précède la désaimantation des échantillons. Chaque éprouvette de fer de zone fondue comprend un seul cristal et un seul domaine principal dans le sens de l'épaisseur [1], [2] dont on fait diminuer la valeur par polissage électrolytique. Dans la gamme des épaisseurs étudiées (150 à 20 μm), ce procédé d'amincissement n'a pas provoqué de variation notable des dimensions des cristaux (5 grains/mm² en surface) ni des domaines principaux (130 à 150 μm).

Tableau I.

*Évolution des valeurs de $\mu_{max}$ et $H_c$ de deux éprouvettes de fer de zone fondue au cours de leur amincissement par polissage électrolytique.*

$\mu_{max}$ et $H_c$ sont déduits du tracé de la courbe de première aimantation par la méthode de Rowland à l'aide d'une bobine démontable à deux enroulements.

| | Milieu du barreau. | | | | | | Queue du barreau. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a$ (μm) .. | 104. | 92. | 73. | 54. | 39. | 25. | 120. | 100. | 83. | 59. | 38. | 31. |
| $\mu_{max}$ (G/Oe)... | 20 500 | 19 200 | 16 400 | 12 400 | 11 500 | 10 700 | 21 000 | 18 300 | 17 700 | 15 100 | 12 000 | 10 800 |
| $H_c$ (mOe)..... | 470 | 470 | 530 | 620 | 790 | 1 000 | 460 | 520 | 540 | 680 | 900 | 1 050 |

Le tableau I groupe les valeurs de la perméabilité maximale $\mu_{max}$ et du champ coercitif $H_c$, observés sur deux couronnes d'épaisseur décroissante prélevées respectivement en milieu et en queue d'un barreau de fer de zone fondue. A épaisseur égale, la valeur de $H_c$ est la plus faible pour l'échantillon prélevé en milieu de barreau. De plus, $H_c$ et l'épaisseur $a$ vérifient une relation de la forme $H_c . a^n = K$, K étant une constante et $n$ voisin de 0,6.

Ce durcissement magnétique, déjà observé dans le cas des ferronickels [3], s'interprète par le fait que l'amincissement de l'échantillon fait augmenter l'énergie des parois de Bloch [4]. Dans le cas du fer électrolytique dont les grains sont beaucoup plus fins (100 grains/mm²) et la largeur des domaines beaucoup plus faible (20 à 30 μm), ce durcissement n'apparaît qu'aux épaisseurs inférieures à 30 μm.

L'accroissement de $H_c$ se produit donc quand l'épaisseur des échantillons est inférieure à la largeur D des domaines.

Nous avons également étudié l'influence de l'épaisseur sur la perméabilité $\mu$ dans les champs alternatifs faibles pour lesquels la relation linéaire $\mu = \mu_i + \nu H$ est valable (domaine de Rayleigh). On constate

TABLEAU II.

*Évolution des valeurs de $\mu_i$ et $\nu/\mu_i$ d'une éprouvette de fer de zone fondue dont l'épaisseur initiale, égale à* **111** $\mu$m, *est amenée à différentes valeurs* ($a_p$) *par polissage électrolytique.*

Les mesures sont effectuées au pont de Maxwell par mesures, aux fréquences acoustiques, d'une self-inductance avec, puis sans noyau.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a_p$ ($\mu$m).. | 111. | 104,5. | 98. | 92,5. | 72,5. | 65. | 46. | 38. | 30. | 23. |
| $\mu_i$ ($G/O_e$)....... | 1 590 | 1 275 | 1 150 | 1 330 | 1 225 | 1 065 | 910 | 990 | 690 | 635 |
| $\frac{\nu}{\mu_i}$.............. | 13 | 11,5 | 9,4 | 8,6 | 9,2 | 7,9 | 6,5 | 7,3 | 5,7 | 4,3 |

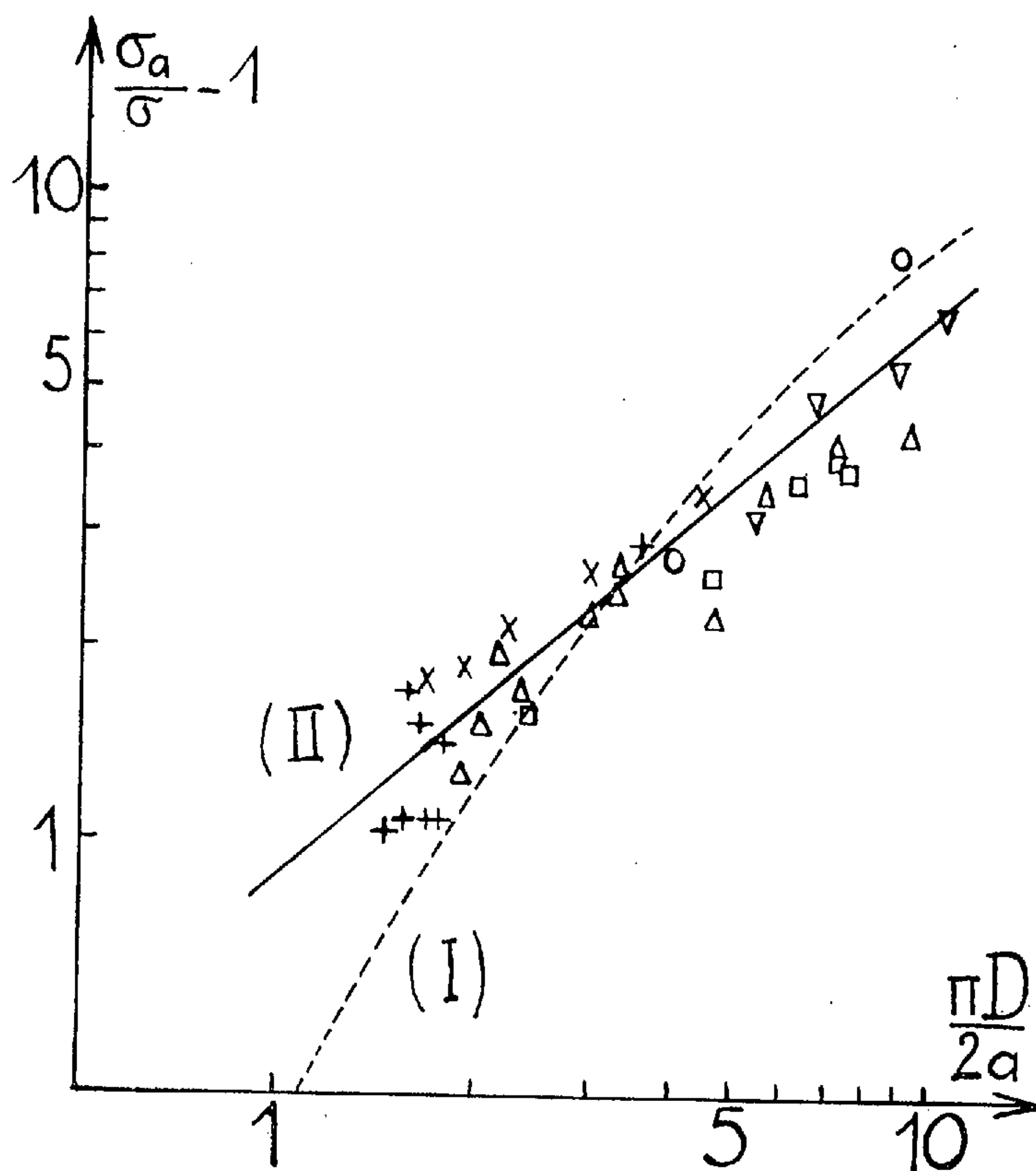



Fig. 1. — Fer de zone fondue. Variation de l'anomalie $\sigma_a/\sigma$ en fonction de $D/a$. $\sigma$ est la conductibilité électrique du fer, $\sigma_a$ la conductibilité déduite des pertes par courants de Foucault.

1° Échantillons recristallisés d'épaisseurs initiales différentes : 111 $\mu$m ($\Delta$), 83 $\mu$m (X); 56,6 $\mu$m ($\square$), 26,7 $\mu$m ($\bigcirc$) et 20 $\mu$m ($\nabla$) amincis électrolytiquement.

2° Échantillons laminés à des taux différents puis recristallisés (dimensions de grains et de domaines variables d'une éprouvette à l'autre). Leurs épaisseurs sont : 29,1, 47,2, 57,2, 76,7, 86, 101, 108, 115 et 143 $\mu$m (+).

(tableau II) que la perméabilité initiale $\mu_i$ et le rapport $\nu/\mu_i$ diminuent quand l'épaisseur de l'échantillon décroît.

Ces mesures permettent de calculer les pertes par courants de Foucault dont la valeur devient anormalement élevée quand l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à D. L'anomalie $\sigma_a/\sigma$ de la résistivité électrique est nettement supérieure à 1, comme cela a déjà été montré avec les ferronickels ([5]). Cet excès de pertes est dû aux microcourants de Foucault qui se propagent dans un métal subdivisé en domaines dont les parois, infiniment souples, subissent au cours de l'aimantation des translations homogènes ([6]).

L'examen des figures de Bitter ayant montré que dans le fer de zone fondue la valeur de D est pratiquement la même pour tout l'échantillon ([1]), nous avons comparé la largeur ainsi mesurée micrographiquement et celle obtenue en introduisant le rapport $D/a$ dans une relation théorique concernant un ferromagnétique qui contient un seul domaine dans le sens de l'épaisseur $a$ ([7]). On observe que le fer de zone fondue présente de fortes anomalies de pertes, le rapport $\sigma_a/\sigma$ pouvant être égal à 8 lorsque $D/a$ est de l'ordre de 6 (*fig.* 1); de plus, les points expérimentaux encadrent assez bien la courbe I pointillée correspondant à la formule théorique, mais se placent mieux sur une droite (courbe II).

*En conclusion*, dans le cas du fer de zone fondue, le durcissement magnétique et l'excès de pertes par courants de Foucault peuvent être mis en évidence pour des épaisseurs relativement élevées grâce à la grande dimension des domaines de Weiss.

(*) Séance du 22 janvier 1962.
([1]) F. Dabosi et J. Talbot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2933.
([2]) F. Dabosi, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2973.
([3]) I. Epelboin et G. Gilardin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1860.
([4]) L. Neel, *J. Phys. Rad.* (Colloque d'Alger, 1955).
([5]) I. Epelboin et C. Abgrall, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1265.
([6]) L. Neel, *Ann. Inst. Fourier*, 1951, p. 301.
([7]) K. M. Polivanov, *Isv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Fiz.*, 16, 1952, p. 449.

*(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)*

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propriété générale d'un type d'onde se propageant dans le vide à la vitesse de la lumière et utilisable pour la déflexion de particules ultra-relativistes.* Note (*) de M. **Yves Garault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour $v_\varphi = c$ les ondes TE et TM dégénèrent : $E_z$ (ou $H_z$) devient nul ou constant en fonction des coordonnées transversales. Nous donnons ici la relation générale que doivent satisfaire des ondes d'un type nouveau pour que cette dégénérescence soit levée. Certaines de ces ondes peuvent alors être utilisées pour la déflexion de particules ultra-relativistes.

Le champ électromagnétique d'une onde qui se propage sans atténuation suivant un axe O$z$, peut s'écrire :

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{E}_0(\xi\eta)\exp j(\omega t - \alpha z), \qquad \vec{\mathcal{H}} = H_0(\xi\eta)\exp j(\omega t - \alpha z),$$

$\alpha = \omega/v_\varphi$, constante de propagation; $v_\varphi$, vitesse de phase, $\xi$ et $\eta$ sont les coordonnées transversales du système d'axes supposé orthonormé. $\vec{u}$ désignant le vecteur unité de l'axe O$z$, nous avons

$$\vec{E}_0(\xi\eta) = \vec{E}_t(\xi\eta) + E_z(\xi\eta)\vec{u}, \qquad \vec{H}_0(\xi\eta) = \vec{H}_t(\xi\eta) + H_z(\xi\eta)\vec{u}$$

si la propagation a lieu dans le vide $\varepsilon = \varepsilon_0$, $\mu = \mu_0$ les équations de Maxwell conduisent aux relations vectorielles ([1])

$$\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E}_t = -jk_0 Z_0 H_z \vec{u}, \qquad \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{H}_t = j\left(\frac{k_0}{Z_0}\right) E_z \vec{u};$$

$$\text{div}\,\vec{E}_t = j\alpha\,E_z \qquad \text{div}\,\vec{H}_t = j\alpha\,H_z;$$

$$\vec{u}\times\left(\overrightarrow{\text{grad}}\,E_z + j\alpha\vec{E}_t\right) = jk_0 Z_0 \vec{H}_t, \qquad \vec{u}\times\left(\overrightarrow{\text{grad}}\,H_z + j\alpha\vec{H}_t\right) = -j\left(\frac{k_0}{Z_0}\right)\vec{E}_t$$

où $k_0 = \omega/c$, $Z_0 = (\mu_0/\varepsilon_0)^{1/2}$. Un calcul simple conduit aux équations

$$\text{div grad}\,E_z + (k_0^2 - \alpha^2)E_z = 0, \qquad \text{div grad}\,H_z + (k_0^2 - \alpha^2)H_z = 0.$$

En coordonnées cartésiennes $\xi = x$, $\eta = y$, on peut montrer que

$$\text{div grad}\,\vec{E}_t + (k_0^2 - \alpha^2)\vec{E}_t = 0, \qquad \text{div grad}\,\vec{H}_t + (k_0^2 - \alpha^2)\vec{H}_t = 0,$$

une autre combinaison des équations conduit aux relations

$$\text{div grad}\,E_t + j\left[k_0 Z_0\left(\vec{u}\times\overrightarrow{\text{grad}}\,H_z\right) - \alpha\,\overrightarrow{\text{grad}}\,E_z\right] = 0,$$

$$\text{div grad}\,H_t - j\left[\frac{k_0}{Z_0}\left(\vec{u}\times\overrightarrow{\text{grad}}\,E_z\right) + \alpha\,\overrightarrow{\text{grad}}\,H_z\right] = 0.$$

En coordonnées cylindriques $\xi = r$, $\eta = \theta$, les composantes transversales ne vérifient plus l'équation des ondes mais une équation plus compliquée du second ordre, à second membre. Cela tient au fait que l'opérateur,

div grad, n'est pas à coefficients constants comme en coordonnées cartésiennes. Deux séries différentes de calculs nous donnent les relations

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}(rE_r)\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 E_r}{\partial\theta^2}=2j\alpha\frac{E_z}{r}+j\left[\alpha\frac{\partial E_z}{\partial r}+k_0 Z_0\frac{1}{r}\frac{\partial H_z}{\partial\theta}\right],$$
$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}(rE_r)\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 E_r}{\partial\theta^2}+(k_0^2-\alpha^2)E_r=2j\alpha\frac{E_z}{r}.$$

et des équations du même genre pour les autres composantes. Dans le cas de $E_\theta$ et $H_r$ c'est la fonction $H_z/r$ qui apparaît au second membre. A partir de ces relations, on retrouve les expressions classiques [1]

$$(1)\qquad \begin{cases}(k_0^2-\alpha^2)\,\vec{E}_t=j\left[k_0 Z_0\left(\vec{u}\times\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,H_z\right)-\alpha\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,E_z\right],\\ k_0^2-\alpha^2\,\vec{H}_t=-j\left[\dfrac{k_0}{Z_0}\left(\vec{u}\times\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,E_z\right)+\alpha\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,H_z\right],\end{cases}$$

De plus, ce groupe de relations permet de mettre en évidence une propriété importante des ondes à $E_z$ et $H_z \neq 0$ qui se propage à $v_\varphi = c$, soit $\alpha = k_0$. Pour qu'il n'y ait pas incompatibilité entre les deux groupes d'équations différentielles donnant $E_t$ et $H_t$, il est nécessaire que les ondes vérifient

$$(2)\qquad Z_0\left(\vec{u}\times\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,H_z\right)=\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,E_z \quad\text{et}\quad \left(\vec{u}\times\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,E_z\right)=-Z_0\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,H_z.$$

On montre facilement que ces deux relations sont équivalentes.

Pour les ondes TE ou TM qui dégénèrent en ondes à $E_z$ ou $H_z$ = constante la relation (2) est automatiquement vérifiée.

Nous allons montrer que la condition (2) est suffisante; autrement dit, une onde à $E_z$ et $H_z \neq 0$ vérifiant (2) se propage à la vitesse de la lumière. En prenant la divergence des deux relations on voit que

$$\mathrm{div\,grad}\begin{Bmatrix}E_z\\H_z\end{Bmatrix}=0 \qquad\text{or}\qquad \mathrm{div\,grad}\begin{Bmatrix}E_z\\H_z\end{Bmatrix}=(\alpha^2-k_0^2)\begin{Bmatrix}E_z\\H_z\end{Bmatrix}.$$

Comme $E_z$ et $H_z$ sont supposés non nuls il faut donc que $\alpha = k_0$ soit $v_\varphi = c$, dans ce cas toute incompatibilité entre les équations de Maxwell disparaît. En coordonnées cylindriques on obtient directement les ondes élémentaires vérifiant (2). Une fois $E_z$ calculé, $H_z$ est choisi pour que (2) soit satisfaite. Les seconds membres des équations différentielles vérifiées par les composantes transversales contenant un terme proportionnel à $E_z/r$ ou $H_z/r$ la résolution de ces équations conduit directement aux composantes transversales. En coordonnées cartésiennes nous n'avons plus aucune relation entre une composante transversale et les composantes longitudinales. Il faut alors considérer une onde qui vérifie (2) à la limite lorsque $\alpha$ tend vers $k_0$. Pour $\alpha \neq k_0$ on calcule par les formules (1) les composantes transversales de cette onde et en faisant tendre $\alpha$ vers $k_0$ on obtient les composantes transversales de l'onde qui se propage à $v_\varphi = c$. $E_t$ et $H_t$ ont respectivement même forme que grad $E_z$ et grad $H_z$.

*Application aux ondes déflectrices pour particules ultra-relativistes.* — Soit une particule de vitesse $v = \beta c$ parallèle à $O_z$. Elle subit de la part d'une onde une force transversale donnée par

$$\vec{F} = jq\left[\vec{E}_t + Z_0\beta(\vec{u} \times H_t)\right]\exp j(\omega t - \alpha z) + j\Phi_0,$$

$\Phi_0$ déphasage à l'origine entre les composantes longitudinales du champ et la particule, en posant $\beta_1 = v_z/c = k_0/\alpha$ nous avons, d'après les formules (1),

$$\alpha(1-\beta_1^2)\vec{E}_t = j\left[\overrightarrow{\text{grad}}\,E_z - \beta_1 Z_0\left(\vec{u} \times \overrightarrow{\text{grad}}\,H_z\right)\right],$$

$$\alpha(1-\beta_1^2)\vec{H}_t = j\left[\overrightarrow{\text{grad}}\,H_z - \frac{\beta_1}{Z_0}\left(\vec{u} \times \overrightarrow{\text{grad}}\,E_z\right)\right];$$

d'où

$$\vec{F} = \frac{jq}{\alpha}\left[\frac{1-\beta\beta_1}{1-\beta_1^2}\overrightarrow{\text{grad}}\,E_z + \frac{\beta-\beta_1}{1-\beta_1^2}Z_0\left(\vec{u} \times \overrightarrow{\text{grad}}\,H_z\right)\right]\exp j(\omega t - \alpha z + \Phi_0).$$

Pour une onde synchrone avec la particule $\beta_1 = \beta$, $t = Z/v$ avec $\Phi_0 = -\pi/2$ e terme exponentiel est égal à 1. L'expression de la force devient dans ce cas

$$\vec{F} = \left(\frac{q}{\alpha}\right)\overrightarrow{\text{grad}}\,E_z$$

formule valable pour tous les types d'ondes et toutes les valeurs de $\beta$.

Pour une onde TE on a toujours $F = 0$; pour une onde TM la force de déflexion diminue au fur et à mesure que $\beta$ tend vers 1 car dans ces conditions $\overrightarrow{\text{grad}}\,E_z$ tend vers zéro. *Seules les ondes vérifiant la relation* (2) *conviennent pour la déflexion de particules ultra-relativistes* ($\beta \neq 1$), à condition toutefois que $\overrightarrow{\text{grad}}\,E_z$ soit différent de zéro dans une direction transversale au moins au voisinage de l'axe de propagation.

Dans de prochaines notes nous donnerons les solutions élémentaires de (2) en coordonnées cylindriques et cartésiennes.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) G. Goudet et P. Chavance, *Ondes centimétriques*, chap. III, Chiron, Paris.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Oscillations de basse fréquence dans le cuprocyanure de potassium à l'état cristallin.* Note (*) de MM. **Vincenzo Lorenzelli** et **Pierre Delorme**, présentée par M. Jean Lecomte.

Spectre d'absorption du cuprocyanure de potassium $K_3[Cu(CN)_4]$, à l'état cristallin, entre 45 et 150 μ. Attribution des oscillations fondamentales de basse fréquence prévues par la théorie. Discussion du spectre infrarouge et Raman et nouveau classement des fréquences fondamentales de l'ion complexe libre.

A. Le spectre du $K_3[Cu(CN)_4]$ a été étudié en Raman, en solution et en poudre, par P. Chiorboli et C. Testa [1] et en infrarouge jusqu'à 300 $cm^{-1}$ par L. H. Jones [2]. Plus récemment, H. Poulet et J.-P. Mathieu [3] ont repris les mesures sur des monocristaux en Raman et en infrarouge, et prolongé ces dernières jusqu'à 200 $cm^{-1}$.

Le $K_3[Cu(CN)_4]$ se prépare par mélange des quantités stœchiométriques de cyanure de cuivre et de cyanure de potassium. Nous avons examiné le composé sous forme de poudre obtenue par broyage d'un beau monocristal, que nous devions à M. J.-P. Mathieu. Ce produit a été mélangé avec de la poudre de polythène et comprimé sous forme de pastille, d'environ 1 mm d'épaisseur.

Le spectre obtenu, mesuré entre 45 et 150 μ à l'aide d'un petit spectromètre à réseau [4] est représenté sur la figure 1.

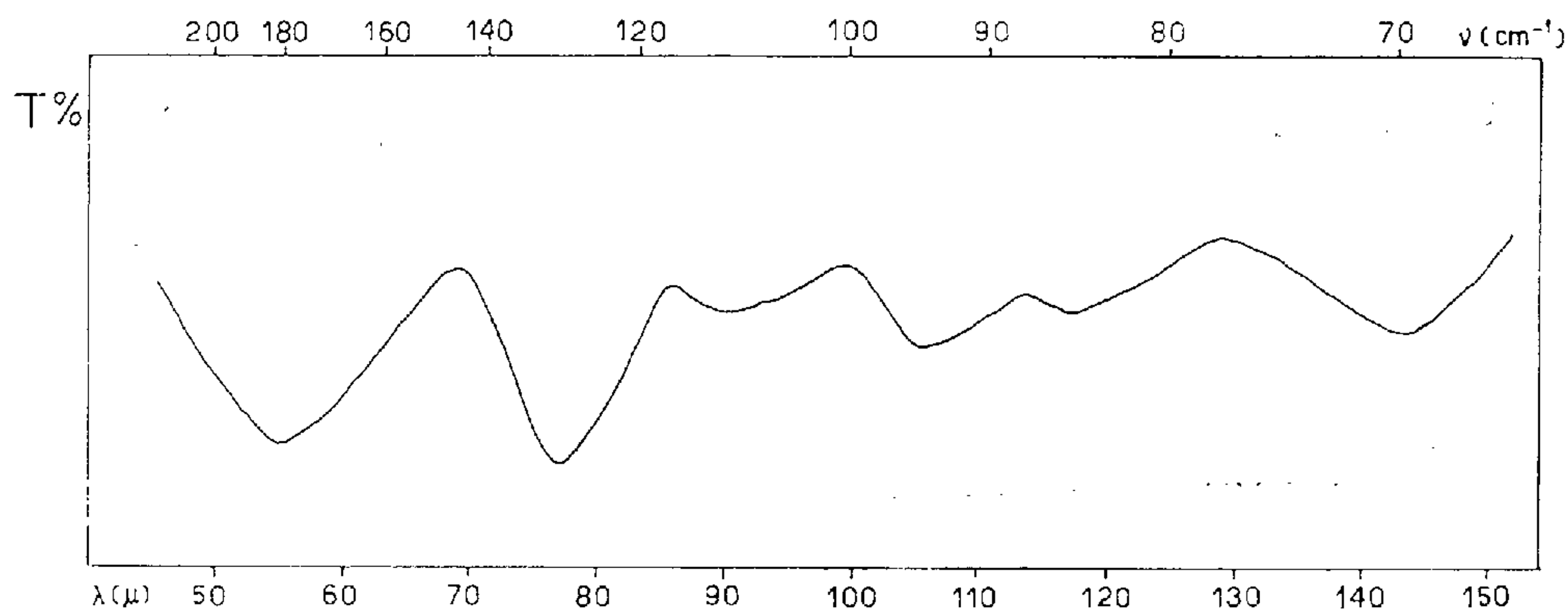



Fig. 1.

B. L'ion libre $[Cu(CN)_4]^{-3}$ possède une configuration tétraédrique (groupe $T_d$) : seules sont actives en infrarouge les quatre vibrations triplement dégénérées de type $F_2$, dont l'une ($\nu_5$, *fig.* 2), qui correspond à une déformation C—Cu—C, doit avoir une fréquence basse. Une autre vibration, pour laquelle on peut s'attendre à une fréquence basse, est $\nu_3$ de type E, active seulement en Raman dans l'ion libre. Notre notation correspond à celle de [5].

Le cristal appartient au groupe $C_{3v}$, et la maille contient deux ions : en passant du groupe $T_d$ au groupe $C_{3v}$, on a les décompositions suivantes par cessation de dégénérescence et couplage :

$$E \rightarrow E + E, \qquad F_2 \rightarrow A_1 + A_2 + E + E.$$

Les vibrations de type $A_1$ et E du groupe $C_{3v}$ sont actives à la fois en diffusion et en absorption, les vibrations de type $A_2$ restent inactives. On peut donc s'attendre à deux vibrations internes actives dans notre région, dont l'une formée par un doublet et l'autre par trois composantes.

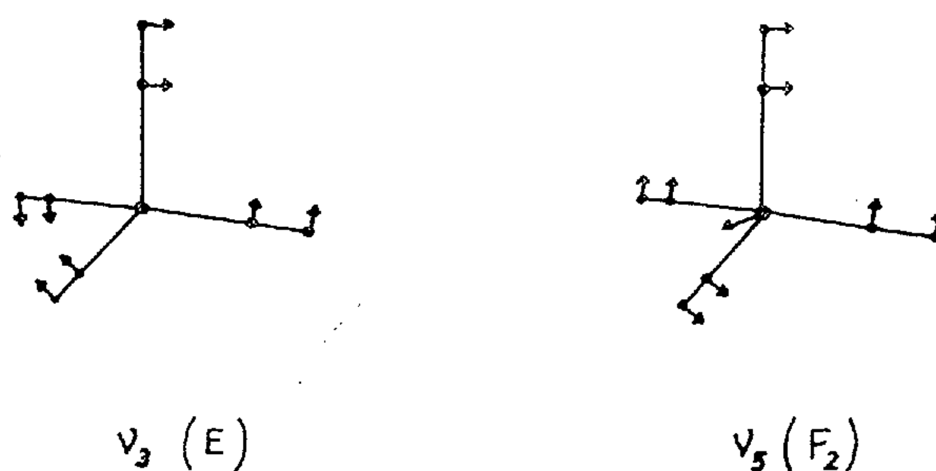


Fig. 2.

Le tableau I rassemble les fréquences de notre spectre et celles du spectre Raman : on voit que seules les raies Raman à 145 et 161 $cm^{-1}$ ne sont pas retrouvées.

TABLEAU I (nombres d'onde en $cm^{-1}$).

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Infrarouge (nos mesures).... | ++ | + | 69 | 86 | 95 | 112 | 130 | +++ | +++ | 182 |
| Diffusion (Poulet et Mathieu). | 43 | 59 | 65 | 86 | 97 | 120 | 135 | 145 | 161 | 180 |
| Type...................... | E | $A_1$ | E | $A_1$ | E | E | E | E | E | E |

La vibration fondamentale $\nu_3$, bien qu'inactive dans l'ion libre, se manifeste dans notre spectre du cristal par une forte bande d'absorption formée par un doublet mal résolu, centré vers 69 $cm^{-1}$ : le dédoublement confirme son attribution. Il est probable donc qu'on doit attribuer la bande à 130 $cm^{-1}$ au premier harmonique $2\nu_3$.

Pour les mêmes raisons, nous croyons pouvoir attribuer à la vibration fondamentale $\nu_5$ la bande à 95 $cm^{-1}$, qui a montré, dans plusieurs spectres, des signes de complexité. Une fréquence de cet ordre avait été proposée [5] pour la même vibration dans le Ni $(CO)_4$. Pour notre composé, Jones acceptait une valeur de 74 $cm^{-1}$, considérant la bande qu'il trouvait à 2 168 $cm^{-1}$ comme la combinaison $\nu_2 + \nu_5$ ($\nu_4 + \nu_8$ dans la numérotation de Jones). Notre attribution rend mieux compte des combinaisons mesurées par cet auteur que la valeur qu'il propose : en effet, avec notre hypothèse, la bande à 2 168 $cm^{-1}$ serait à attribuer à la combinaison $\nu_5 + \nu_8$, ce qui nous permettrait de considérer l'absorption à 2 187 $cm^{-1}$, que Jones laissait sans explication, comme la combinaison $\nu_2 + \nu_5$. En outre,

l'attribution de la bande à 2 230 $cm^{-1}$ à la combinaison $\nu_3 + \nu_5 + \nu_8$ s'accorde mieux avec les fréquences que nous avons données.

Nous n'avons pas retrouvé dans nos spectres la bande faible à 225 $cm^{-1}$, signalée par ([6]) et attribuée par ([3]) à la vibration de type $F_1$ de l'ion libre, devenue faiblement active dans le cristal, ainsi que le permet la symétrie. Il nous semble cependant impossible d'accepter la valeur de 250 $cm^{-1}$ proposée par Jones, qui considère la raie Raman à 502 $cm^{-1}$ comme le premier harmonique 2 $\nu_9$, étant donné que cette raie ne se retrouve pas dans les spectres de ([3]). La vibration $\nu_9$ n'admet donc pas encore d'attribution raisonnable. Il s'agit là d'une déformation $\delta$ (Cu—C≡N), analogue à $\nu_4$ de type E (240 $cm^{-1}$) et à $\nu_7$ de type $F_2$ (300 $cm^{-1}$) : il est donc probable que sa fréquence soit du même ordre de grandeur, et qu'elle ne soit pas à rechercher en dessous de 200 $cm^{-1}$.

Le spectre de basse fréquence du cristal est dû aussi aux translations et aux librations des ions de la maille. La bande vers 180 $cm^{-1}$ étant vraisemblablement due au premier harmonique 2 $\nu_5$, il ne reste, dans nos spectres, que deux bandes attribuables à des vibrations externes (86 et 112 $cm^{-1}$), sans qu'on puisse toutefois exclure absolument la possibilité de fréquences de combinaison. Les 13 ou 14 vibrations externes, qu'on peut prévoir, selon la symétrie admise, doivent donc pour la plupart avoir des fréquences plus basses que celle que notre réseau permet d'atteindre (∼ 60 $cm^{-1}$). Poulet et Mathieu en ont trouvé quelques autres (tableau I), mais ont pu seulement les classer par types, grâce aux facteurs de dépolarisation.

La confrontation de nos résultats actuels avec ceux des autres auteurs conduit au classement suivant des fréquences fondamentales de l'ion $[Cu(CN)_4]^{-3}$ :

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N° | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ | $\nu_8$ | $\nu_9$ |
| Type | $A_1$ | $A_1$ | E | E | $F_2$ | $F_2$ | $F_2$ | $F_2$ | $F_1$ |
| Fréquence ($cm^{-1}$) | ? | 2 094 | 69 | 240 | 95 | 364 | 306 | 2 079 | ? |

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) P. Chiorboli et C. Testa, *Ann. Chim.* (Roma), 47, 1957, p. 639.
([2]) L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 463.
([3]) H. Poulet et J.-P. Mathieu, *Spectr. Acta*, 11, 1959, p. 932.
([4]) P. Delorme et A. Hadni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1299.
([5]) B. L. Crawford, Jr. et P. C. Cross, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 525.
([6]) A. Hidalgo et J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 233.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Nouvelle interprétation du spectre d'absorption du naphtalène cristallisé à basse température.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Andrée Ciais** et M. **Paul Pesteil**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'action du champ électrique dipolaire explique l'existence des nombreuses raies d'absorption (levée de la dégénérescence des niveaux excitoniques par effet Stark).

Dans un article récent (1), l'un de nous a proposé des formules de type quasi hydrogénoïde pour expliquer les spectres de quelques cristaux aromatiques. Ces formules donnaient la position des raies d'absorption les plus intenses mais elles ignoraient de nombreuses raies plus faibles mesurées par Prikhotjko (2), Craig (3) et retrouvées par nous-mêmes. Les raies 31 062 et 29 945 $cm^{-1}$, par exemple, ont toujours résisté aux interprétations les plus diverses (vibrations internes, phosphorescence ou impureté). La présente Note a pour objet d'interpréter le plus grand nombre de raies dans l'hypothèse de l'exciton.

Rappelons d'abord que l'exciton n'a une symétrie sphérique qu'en l'absence de champ électrique; tous les niveaux de même nombre quantique total $n$ sont alors dégénérés. Dans un champ électrique, la dégénérescence est levée et chaque niveau $n$ se disperse en plusieurs composantes dont le nombre est une fonction croissante de $n$. La théorie de l'exciton doit donc être analogue à celle développée par Bethe (4) dans le cas des ions soumis à un champ cristallin. Dans le cas présent (cristaux moléculaires) on peut supposer que l'exciton se trouve placé dans le champ électrique alternatif des dipôles moléculaires élémentaires. Il s'agit donc d'un effet Stark à la résonance.

Le naphtalène cristallise dans le système $C_{2h}$; le réseau a donc un axe d'ordre 2 [(axe cristallographique $b$) et un plan perpendiculaire à cet axe (plan $a$, $c$)]. Le champ de l'ensemble des dipôles pourra donc être, soit parallèle à $b$, soit contenu dans le plan $a$, $c$. On sait, d'autre part, avec certitude que le moment dipolaire élémentaire est parallèle à l'axe court de la molécule de naphtalène [une vibration $B_{1g}$ transforme la symétrie $B_{3u}$ de la transition électronique en symétrie $B_{2u}$ (5)]. Cet axe court étant très voisin de l'axe cristallographique $b$, on en déduit que le champ dans lequel baigne l'exciton a une composante très intense sur l'axe $b$.

Les hasards de la cristallisation du naphtalène entre deux lames permettent d'observer seulement dans la direction $c'$, c'est-à-dire qu'on obtient que les composantes $a$ et $b$. On se trouve donc dans le cas de l'observation dans une direction perpendiculaire au champ qui fournit les composantes $\pi$ (parallèles à $b$) et $\sigma$ (parallèles à $a$). L'expérience donne effectivement des composantes convenablement polarisées, ce qui ne serait pas le cas si la

vibration élémentaire était longitudinale (l'observation dans le sens du champ ne donnerait que les composantes $\sigma$, non polarisées).

Dans le tableau qui suit, nous donnons le détail de notre interprétation. Après indication des fréquences, des intensités et des polarisations, les colonnes suivantes indiquent, pour chaque nombre quantique $n$ (dont l'origine est donnée dans la première ligne) le multiple $x$ d'un déplacement de base égal à $14\ cm^{-1}$. On notera la symétrie autour des raies $x = 0$.

L'un de nous (A. C.) publiera prochainement les résultats analogues obtenus avec le cristal de deutéronaphtalène, $C_{10}D_8$.

| | | | Niveau $n$. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $n = 2$. | $n = 3$. | $n = 4$. | $n = 5$. | $n = 6$. | $n = 7$. | $n = 8$. | $n = \infty$. |
| $\nu'$. | Int. | Pol. | 31 026. | 31 556. | 31 732. | 31 828. | 31 874. | 31 903. | 31 924. | 31 980. |
| 29 945... | F | *a*, *b* | −77 | −115 | – | – | – | – | – | – |
| 30 087... | F | *b* | −67 | – | – | – | – | – | – | – |
| 30 350... | F | *b* | −48 | − 86 | −99 | – | – | −111 | – | – |
| 30 413... | f | *b* | −44 | – | – | −101 | – | – | −108 | – |
| 30 693... | f | *b* | −24 | – | −74 | − 84 | – | – | − 88 | −112 |
| 30 815... | m | *b* | −15 | − 53 | – | – | – | – | − 79 | − 92 |
| 31 061... | TF | *a*, *b* | – | – | −48 | − 55 | −58 | − 60 | – | – |
| 31 235... | m | *b* | +15 | − 23 | – | – | – | – | − 49 | − 53 |
| 31 245... | f | *b* | – | – | −35 | – | −45 | − 47 | – | – |
| 31 336... | m | *b* | – | – | – | − 35 | – | – | − 42 | – |
| 31 356... | f | *b* | +24 | – | – | – | −34 | − 39 | – | – |
| 31 449... | F | *b* | – | – | −20 | − 27 | – | – | − 34 | − 38 |
| 31 476... | TF | ? | – | − 6 | −18 | − 25 | – | – | − 33 | − 36 |
| 31 498... | F | ? | | − 4 | – | – | −27 | − 29 | – | – |
| 31 528... | F | ? | – | − 2 | – | – | – | – | − 28 | − 32 |
| 31 545... | m | ? | – | − 1 | – | – | – | – | − 27 | − 31 |
| 31 570... | m | ? | – | + 1 | – | – | – | − 24 | − 25 | − 29 |
| 31 583... | f | *b* | – | – | – | – | – | − 23 | – | – |
| 31 585... | F | *b* | – | + 2 | – | – | – | – | − 24 | − 28 |
| 31 597... | f | *b* | – | – | −10 | – | −20 | − 22 | – | – |
| 31 622... | F | *b* | – | + 4 | – | – | −18 | − 20 | – | – |
| 31 626... | TF | *b* | – | – | – | – | – | – | − 21 | − 25 |
| 31 636... | F | *b* | +44 | + 6 | − 7 | − 14 | −17 | − 19 | – | – |
| 31 656... | F | ? | – | – | – | – | – | – | − 19 | − 23 |
| 31 670... | F | ? | – | – | – | – | – | – | − 18 | − 22 |
| 31 678... | F | ? | – | – | − 4 | − 11 | −14 | − 16 | – | – |
| 31 700... | F | ? | +48 | – | − 2 | − 9 | – | – | – | – |
| 31 728... | F | ? | – | – | – | – | – | – | − 14 | − 18 |
| 31 748... | F | ? | – | – | – | − 6 | − 9 | − 11 | – | − 17 |
| 31 764... | F | ? | – | – | + 2 | – | − 8 | – | – | – |
| 31 773... | F | *b* | – | – | – | − 4 | – | – | – | – |
| 31 786... | F | *b* | – | – | + 4 | – | − 6 | – | – | − 14 |
| 31 795... | F | *b* | – | – | – | − 2 | – | – | − 9 | – |
| 31 822... | f | ? | – | – | + 7 | – | − 4 | − 6 | – | − 11 |
| 31 848... | F | *b* | – | – | – | – | − 2 | − 4 | – | – |
| 31 857... | m | *b* | – | – | – | + 2 | − 1 | – | − 5 | – |
| 31 869... | F | *b* | – | – | +10 | – | – | – | − 4 | − 8 |

| ν'. | Int. | Pol. | Niveau *n*. $n = 2$. 31 026. | $n = 3$. 31 556. | $n = 4$. 31 732. | $n = 5$. 31 828. | $n = 6$. 31 874. | $n = 7$. 31 903. | $n = 8$. 31 924. | $n = \infty$. 31 980. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 31 875... | F | *b* | – | – | – | – | 0 | — 2 | – | – |
| 31 878... | F | *b* | – | + 23 | – | – | – | – | – | — 7 |
| 31 888... | m | *b* | – | – | – | + 4 | + 1 | – | – | – |
| 31 890... | f | *b* | – | – | – | – | – | — 1 | – | – |
| 31 905... | f | *b* | – | – | – | – | + 2 | 0 | – | – |
| 31 910... | TF | *b* | – | – | – | + 6 | – | – | — 1 | — 5 |
| 31 920... | F | *a* | – | – | – | – | – | + 1 | – | – |
| 31 924... | TF | ? | – | – | – | – | + 4 | + 2 | 0 | – |
| 31 942... | m | *a* | – | – | – | – | – | – | + 1 | — 3 |
| 31 951... | F | ? | – | – | – | + 9 | – | – | – | — 2 |
| 31 960... | TF | *a*, *b* | – | – | – | – | + 6 | + 4 | – | – |
| 31 967... | m | ? | +67 | – | – | – | – | – | – | — 1 |
| 31 976... | TF | *a*, *b* | – | – | – | + 11 | – | – | + 4 | – |
| 31 989... | f | *a* | – | – | +18 | – | + 8 | + 6 | – | – |
| 31 997... | f | *a* | – | – | – | – | – | – | + 5 | + 1 |
| 31 999... | TF | *a* | – | – | – | – | + 9 | – | – | – |
| 32 008... | m | *a* | – | – | – | – | – | – | – | + 2 |
| 32 010... | m | *b* | – | – | +20 | – | – | – | – | – |
| 32 023... | f | *b* | – | – | – | – | – | – | – | + 3 |
| 32 026... | TF | *a*, *b* | – | – | – | + 14 | – | – | – | – |
| 32 054... | TF | ? | – | – | – | – | – | + 11 | + 9 | + 5 |
| 32 079... | f | *b* | – | – | – | – | +14 | – | – | + 7 |
| 32 093... | f | *b* | – | – | – | – | – | – | – | + 8 |
| 32 105... | f | *b* | +77 | – | – | – | – | – | – | – |
| 32 118... | f | *a*, *b* | – | – | – | – | +17 | – | + 14 | – |
| 32 129... | TF | *a*, *b* | – | – | – | – | +18 | + 16 | – | – |
| 32 136... | TF | ? | – | – | – | – | – | – | – | + 11 |
| 32 154... | f | *b* | – | – | – | – | +20 | – | – | – |
| 32 172... | m | *a* | – | – | – | – | – | + 19 | – | – |
| 32 177... | TF | ? | – | – | – | + 25 | – | – | + 18 | + 14 |

(*) Séance du 22 janvier 1962.


(1) P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 661.

(2) *J. Phys. U. R. S. S.*, 8, 1944, p. 257.

(3) D. P. Craig, Lyons et J. R. Walsh, *Molec. Physics*, 4, 1961, p. 97.

(4) H. A. Bethe, *Ann. Physik*, 3, 1929, p. 133.

(5) D. P. Craig, J. M. Hollas, M. F. Redies et S. C. Wait, Jr., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 253, 1961, p. 543.


(*Laboratoire de Physique P. C. B.* 1, *Faculté des Sciences de Marseille.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Préparation et propriétés du tellurure de mercure de pureté contrôlée.* Note (*) de Mme **Huguette Rodot** et M. **Robert Triboulet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

*Introduction.* — Les travaux antérieurs sur HgTe [1] portaient sur des échantillons de faible pureté. Ceux-ci présentaient des propriétés magnétiques anormales. Nous avons recherché les conditions les plus favorables pour obtenir ce composé avec une stœchiométrie strictement contrôlée, et étudié les échantillons ainsi obtenus.

*Principe.* — L'écart à la stœchiométrie d'un composé à éléments volatils dépend de l'équilibre entre les tensions de vapeur du composé et des composants [2]. Dans le cas du composé HgTe, on peut négliger la tension de vapeur de tellure, mais les tensions de vapeur de HgTe et surtout de Hg ($p_{Hg}$) sont très fortes. Au-dessus de 350°C, $p_{Hg}$ varie au minimum de 0,1 à 1 atm pour la plus petite différence de température contrôlable. Pour ajuster exactement la teneur en mercure de HgTe, il est indispensable d'éviter des variations de $p_{Hg}$ dépassant $10^{-1}$ atm pour un écart de 25°C. Cette condition est réalisée dans le domaine de 20 à 300°C.

*Préparation.* — HgTe est d'abord préparé par fusion directe des éléments dans une enceinte à température homogène, et présente typiquement une

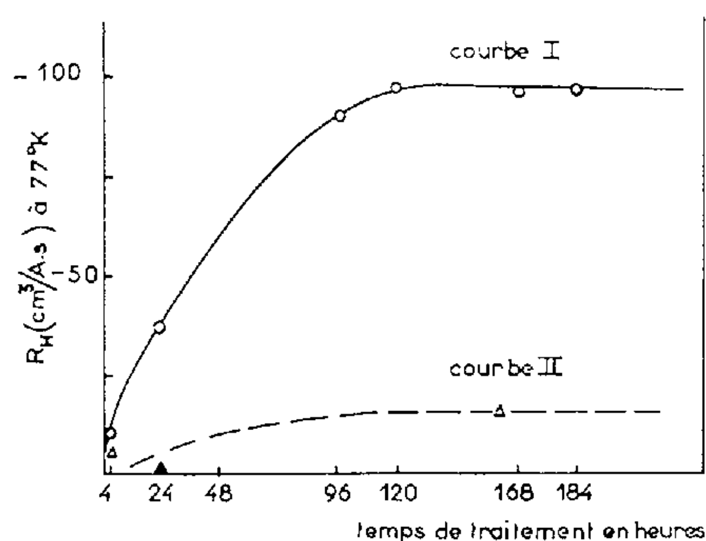


Fig. 1.

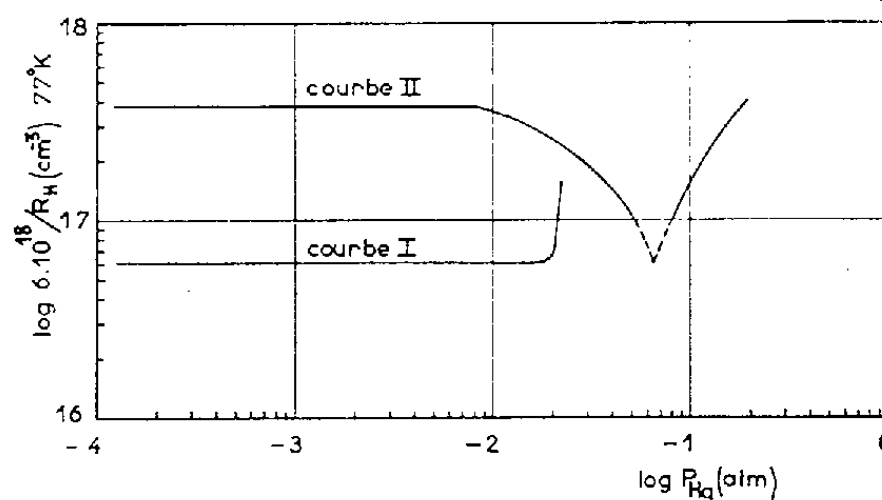


Fig. 2.

constante de Hall $R_H$ et une mobilité $\mu$ telles que : $R_H = -14,9$ cm³/A. s, $\mu = 21\,900$ cm²/V. s, à 20° C; $R_H = -19,1$ cm³/A. s, $\mu = 21\,700$ cm²/V. s, à — 196° C. D'autre part, $R_H$ varie notablement en fonction du champ magnétique. Sur ce produit brut, on effectue une fusion de zone très poussée, afin d'éliminer les impuretés étrangères (Si, Fe, etc.). La température du point froid de l'enceinte est, lors de cette opération, de 620° C. On obtient ainsi des lingots de type *p* à — 196° C, ayant environ : $R_H = -19,7$ cm³/A. s, $\mu = 4\,300$ cm²/V. s, à 20° C; $R_H = +1,0$ cm³/A. s, $\mu = 100$ cm²/V. s, à — 196° C.

Dans la partie centrale de ces lingots, on prélève des plaquettes qu'on soumet à un recuit, à une température $t_c$, sous une tension de vapeur

contrôlée de mercure (température du point froid de l'enceinte $t_f$). Les conditions de recuit choisies sont : pour $t_c = 200^0\text{C}$, $25^0 \leq t_f \leq 200^0$; pour $t_c = 300^0\text{C}$, $50^0\text{C} \leq t_f \leq 300^0\text{C}$.

*Résultats.* — L'équilibre entre phase solide et phase vapeur se réalise par diffusion de Hg dans HgTe. Un certain temps est nécessaire pour

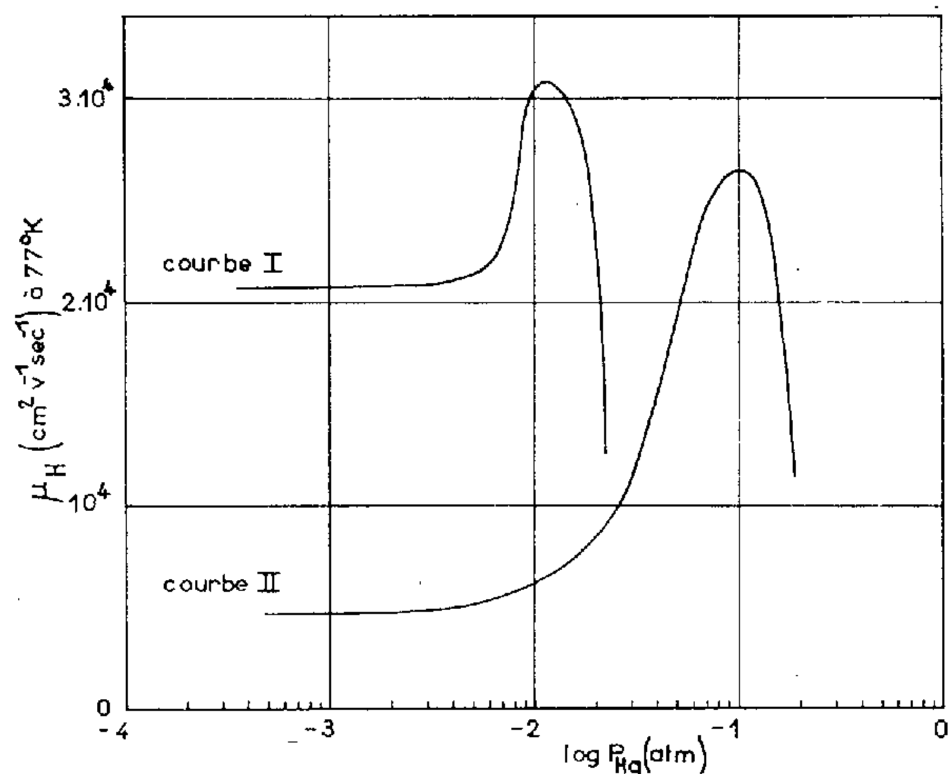



Fig. 3.

l'atteindre dans tout l'échantillon. Pour des plaquettes de dimensions données, nous avons tracé (*fig.* 1) les courbes de variation de $R_H$ à 196°C, en fonction du temps de recuit, pour $t_c = 200^0\text{C}$, $t_f = 100^0\text{C}$ (courbe I)

| Nom | 300 °K | | 77 °K | | 20 °K | | conditions de recuit | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $R_H$ cm³/As. | $\mu_H$ cm²V⁻¹s⁻¹ | $R_H$ | $\mu_H$ | $R_H$ | $\mu_H$ | $t_c$ °C | $t_f$ °C | temps |
| HTO 2 A | −18 | 11100 | −37.5 | 2700 | 1.9 | | 200 | 100 | 24 heures |
| HTQ 10 C | −13.2 | 18500 | −98.3 | 17800 | −340 | | " | " | 7 jours |
| HTQ 4 B | −15.5 | 22000 | −100 | 25800 | −450 | | 200 | 175 | " |
| HTT 4 | −16 | 22000 | −100 | 31000 | −430 | 18100 | 200 | 180 | " |
| HTR 2 | −3.3 | | −3.3 | | −3.3 | | 200 | 200 | " |
| HTS 1 | −11.4 | 9700 | −15.5 | 11700 | −17 | 14300 | 300 | 275 | " |
| HTS 11 | −20.3 | 14200 | −28.9 | 4700 | −53 | 8100 | 300 | 125 | " |

Tableau I

et $t_c = 300^0\text{C}$, $t_f = 100^0\text{C}$ (courbe II). Après 5 jours au plus, un palier est atteint. Pour les traitements ultérieurs, nous avons fixé à 7 jours le temps de recuit pour des plaquettes de $12 \times 5 \times 4\ \text{mm}^3$.

Les variations de $6.10^{18}/R_H$ (à $-196^0\text{C}$) en fonction de $p_{Hg}$ pour $t_c = 200^0\text{C}$ et $t_c = 300^0\text{C}$ sont représentées respectivement par les courbes I et II de la figure 2.

La figure 3 représente les variations de la mobilité de Hall $\mu_H$ à — 196°C, lorsque $t_c$ = 200°C (courbe I) et $t_c$ = 300°C (courbe II), pour différentes valeurs de $p_{H_2}$.

Le tableau I groupe quelques valeurs de $R_H$ et $\mu_H$ d'échantillons mesurés en particulier à la température de l'hydrogène liquide.

Dans la figure 4 sont présentés les résultats de mesure de $R_H$ en fonction du champ magnétique pour différents spécimens.

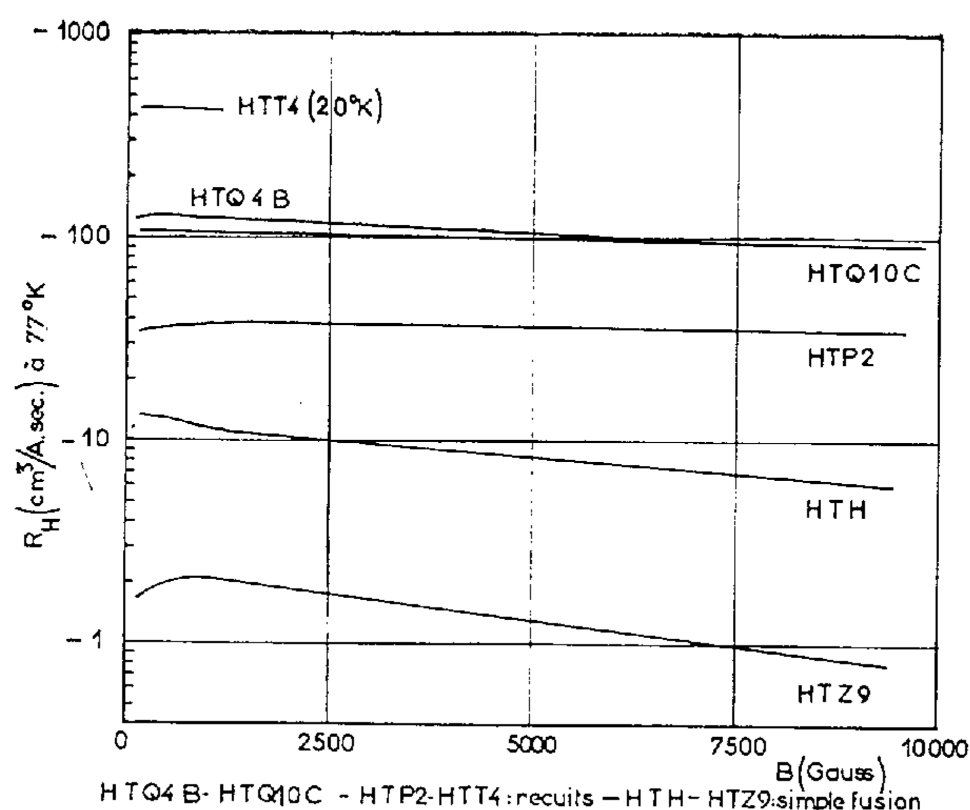



Fig. 4.

*Conclusion.* — En contrôlant la stœchiométrie, le tellurure de mercure peut être obtenu très pur de type *n* ou *p*, d'une manière reproductible et avec grande précision. Pour cela il faut opérer des recuits sous des tensions de vapeur de mercure inférieures à $10^{-1}$ atm.

On a pu atteindre une concentration électronique de $1,4.10^{16}$ cm$^{-3}$ (mesurée à la température de l'hydrogène liquide, pour des champs forts). Tous les échantillons ainsi obtenus ne présentent plus de variations sensibles du coefficient de Hall en fonction du champ magnétique. Enfin l'application de cette méthode à d'autres matériaux tels que les arséniures, pourrait conduire également à des matériaux de haute pureté.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(¹) E. Nikolskaya et A. R. Regel, *Zhur. Tekh. Fiz.*, 25, 1955, p. 1352; T. C. Harman, M. J. Logan et H. L. Goering, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 228-235; R. O. Carlson, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 476-478; J. Black, S. M. Ku et H. T. Minden, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 723-728; W. O. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley et A. S. Young, *J. Phys. Chem. Solids*, 9, 1959, p. 325-329; M. Rodot et H. Rodot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1447.

(²) D. de Nobel, *Phil. Res. Rep.*, 14, 1959, p. 430-492.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Effet anormal de la polarisation de la lumière sur l'émission photoélectrique des solides.* Note (*) de M. **Pierre Hartmann**, présentée par M. André Lallemand.

On montre, à l'aide de la caméra électronique, que pour une photocathode de silice fondue, l'émission photoélectrique la plus importante est produite lorsque la vibration lumineuse est perpendiculaire au plan d'incidence.

Dans une récente Note ([1]), nous avons décrit un dispositif expérimental, qui, à l'aide d'une caméra électronique Lallemand ([2]), permet d'étudier l'effet vectoriel de la lumière sur l'émission photoélectrique des solides.

Avec un dispositif analogue, représenté schématiquement par la figure 1, nous avons étudié l'influence de l'état de polarisation de la lumière sur l'émission photoélectrique de la silice fondue. Un prisme biréfringent

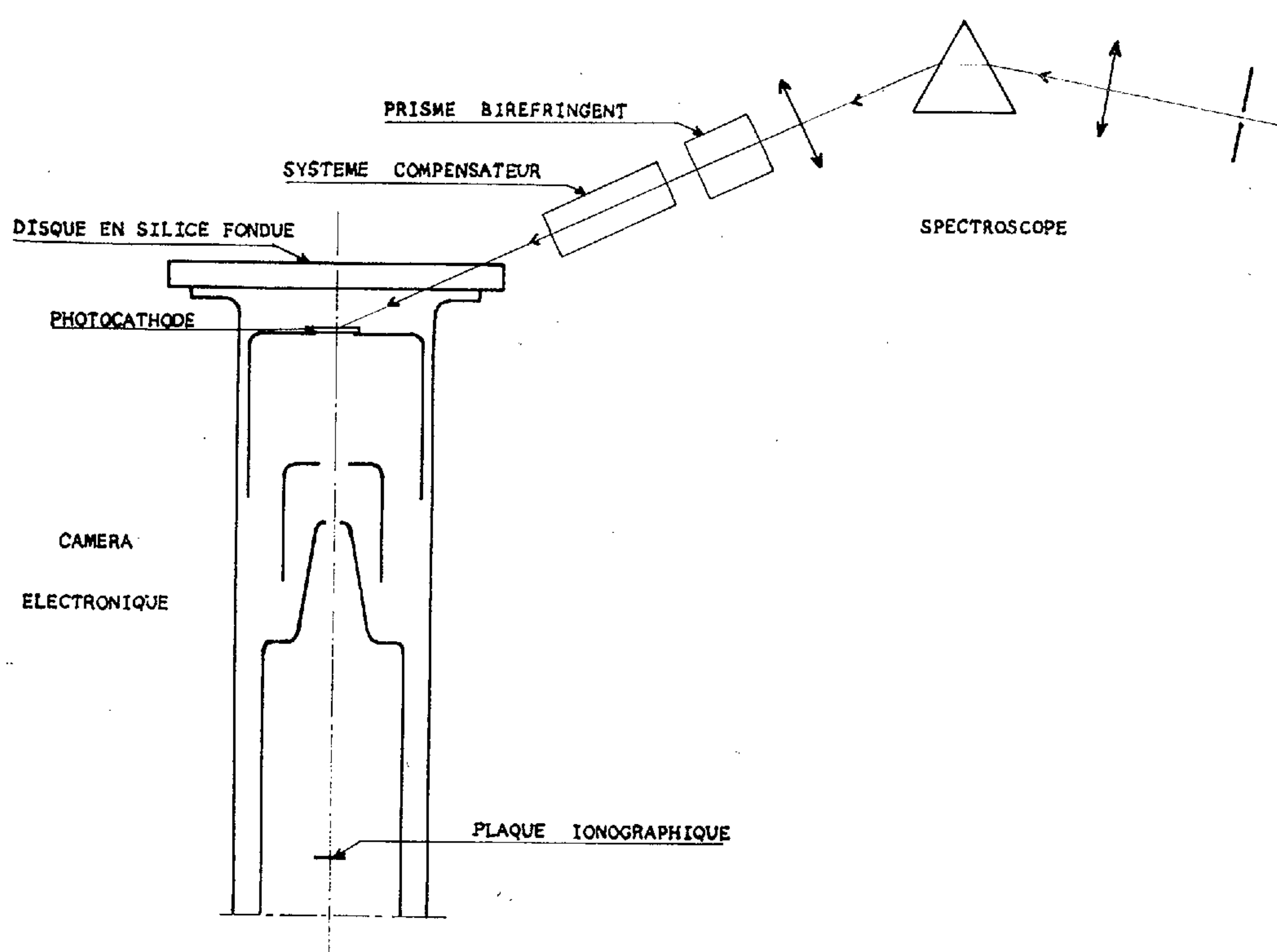



Fig. 1.

placé devant l'objectif d'un spectroscope ultraviolet projette simultanément sur la photocathode deux spectres dont les vibrations lumineuses sont perpendiculaires entre elles, l'une étant normale au plan d'incidence. Les conditions de propagation sont différentes de celles rencontrées dans le montage décrit dans la précédente Note ([1]).

En effet, avant de provoquer l'émission photoélectrique, la lumière, provenant du prisme biréfringent, doit traverser, sous une incidence oblique, d'environ 70° :

1° la fenêtre de silice obturant la caméra;

2° la couche conductrice semi-transparente disposée sur la face opposée à la face émettrice de la photocathode étudiée ([3]).

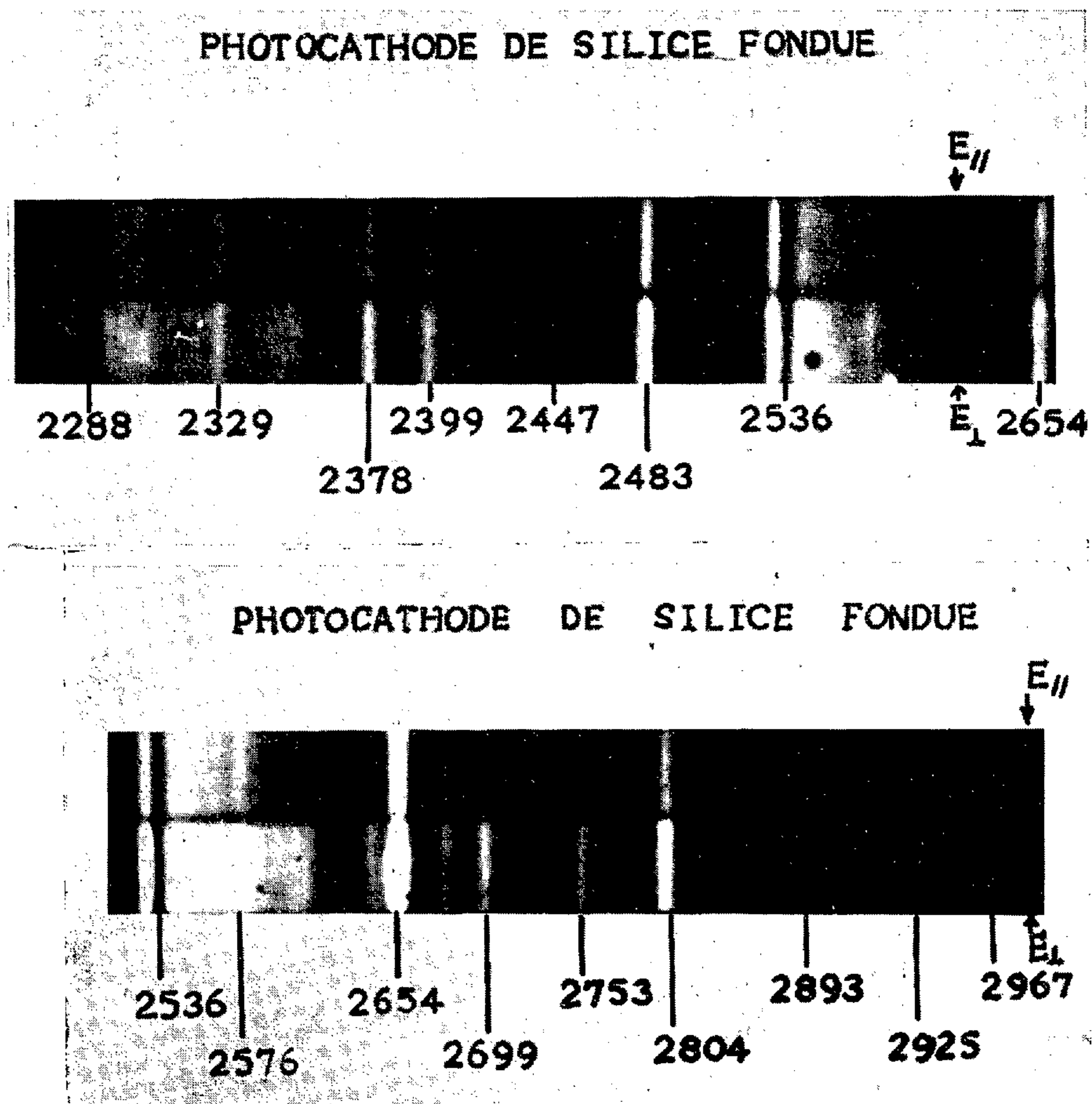



Fig. 2.

L'éclairement des deux spectres est différent. Afin de pouvoir comparer immédiatement les deux spectres produits par les photoélectrons sur la plaque ionographique il est commode d'avoir des éclairements sensiblement égaux.

Pour cela nous intercalons entre le polariseur et la fenêtre d'obturation de la caméra un système compensateur constitué par deux lames de silice, à faces parallèles et parallèles entre elles, l'une étant recouverte d'une couche métallique semi-transparente identique à celle déposée sur la photocathode. Le système est disposé de façon telle que :

1° L'angle d'incidence moyen de la lumière sur les deux lames compensatrices soit le même que celui de la lumière sur la photocathode.

2° L'angle formé par le plan d'incidence de la lumière sur les deux lames compensatrices avec le plan d'incidence sur la photocathode soit de $\pi/2$.

Ainsi, après avoir traversé les différents dioptres, l'éclairement des deux spectres est sensiblement le même. Ceci a été vérifié par photographie classique.

L'examen des clichés reproduits sur la figure 2, obtenus avec une photocathode de silice, contrairement au cas du zinc ([1]) et des métaux en général, montre que c'est la vibration lumineuse perpendiculaire au plan d'incidence ($E_\perp$) qui provoque l'émission photoélectrique la plus intense. Pour chaque longueur d'onde le rapport des densités sur la plaque ionographique est, en première approximation, égal au rapport des sensibilités de la photocathode de silice $r = \rho_\perp/\rho_\parallel$ pour les composantes de la vibration lumineuse perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence. Nous avons estimé le rapport, dans l'intervalle de longueur d'onde étudié (2 352-2 925 Å) à 1,45 à environ 8 % près.

Ce résultat est opposé à celui qu'on obtient habituellement avec les métaux. Un résultat analogue a été signalé par Görlich ([4]) pour $SbCs_3$ qui est semi-conducteur. Nous ne pouvons encore préciser si les électrons émis par la silice proviennent de la bande de valence ou de niveaux d'impuretés. Cependant, dans les deux hypothèses, le rapprochement des résultats obtenus pour la silice et pour $SbCs_3$ pourrait éclairer la théorie de l'émission photoélectrique dans ces deux corps.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) M. Pauty, P. Hartmann et P. Vernier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 453.

([2]) A. Lallemand, M. Duchesne et G. Wlérick, *Photoelectronic image devices*, Academy Press, London, 1958, p. 5.

([3]) P. Hartmann, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3230.

([4]) P. Gorlich et H. Hora, *Izvestia Akad. Nauk U. R. R. S.*, 24, 1960, p. 698.

(*Faculté des Sciences de Dijon.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Électrons Auger du Lutécium.*
Note de M. **Jacques Valentin**, présentée par M. Francis Perrin.

Les valeurs expérimentales des énergies et des intensités des raies d'électrons Auger du Lutécium sont en accord satisfaisant avec les valeurs théoriques prévues par les études systématiques.

Dans leurs études systématiques des électrons Auger, W. N. Asaad-E. H. S. Burhop [1] et M. A. Listengarten [2] ne mentionnent pas l'élément $Z = 71$.

Par ailleurs, lors de l'étude des niveaux d'énergie de $^{172}Lu$ [3] et de $^{173}Lu$ [4] au moyen de spectrographes $\beta$ — 180°, utilisant la préaccélération, on a pu observer des raies d'électrons Auger du Lutécium.

Tableau I.

*Énergies et intensités des électrons Auger de la couche* L.

| Identification. | Énergie (keV) expérimentale. | Énergie (keV) calculée. | Intensité. | |
|---|---|---|---|---|
| $L_I L_{III} N_{II}$ | 1,180 | 1,192 | tf | Coster-Krönig |
| $L_I L_{III} N_{III}$ | 1,379 | 1,396 | f | |
| $L_I L_{III} O_I$ | 1,554 | 1,555 | f | |
| $L_I L_{III} O_{II}$ | 1,582 | 1,579 | f | |
| $L_{III} M_{III} M_{III}$ | 5,140 | 5,140 | m | |
| $L_{II} M_{II} M_{II}$ | 5,524 | 5,529 | f | |
| $L_{II} M_{II} M_{III}$ | 5,976 | 6,008 | tf | |
| $L_{II} M_V M_V$ | | 5,949 | | |
| $L_{II} M_{II} M_V$ | 6,368 | 6,383 | tf | |
| $L_{III} M_I N_{III}$ | | 6,379 | | |
| $L_{II} M_{III} M_{IV}$ | 6,564 | 6,564 | m | |
| $L_{III} M_{II} N_{II}$ | | 6,547 | | |
| $L_{III} M_I N_V$ | 6,973 | 7,004 | m | |
| $L_{III} M_I N_{IV}$ | | 7,010 | | |
| $L_{II} M_{IV} M_V$ | | 6,995 | | |

Il semble utile de communiquer les résultats obtenus. Le tableau I donne les énergies (expérimentales et calculées) ainsi que les intensités des électrons L et des transitions Coster-Krönig, tandis que le tableau II présente les valeurs expérimentales et calculées des énergies et des intensités des électrons K.

Les sources ont été obtenues, soit par irradiation de $^{172}Yb_2O_3$ enrichi, avec des $\alpha$ de 38 MeV au cyclotron de Berkeley, soit par irradiation de $^{175}Lu_2O_3$ par des protons de 63 MeV au synchrocyclotron d'Orsay. La séparation a été faite par chromatographie sur résine anionique [4].

TABLEAU II.

*Énergies et intensités des électrons Auger de la couche* K.

| Identification. | Énergies (keV) expérimentale. | Énergies (keV) calculée. | Intensité relative expérimentale. | Intensité relative calculée. |
|---|---|---|---|---|
| $KL_I L_I$ | 41,334 | 41,328 | 1,0 | 1,0 |
| $KL_I L_{II}$ | 41,881 | 41,856 | 1,25 | 1,30 |
| $KL_I L_{III}$ | 42,936 | 42,959 | 1,05 | 1,85 |
| $KL_{II} L_{III}$ | 43,466 | 43,480 | 2,52 | 4,28 |
| $KL_{III} L_{III}$ | 44,571 | 44,584 | 1,00 | 2,10 |
| $KL_I M_I$ | 49,845 | 49,885 | 0,41 | 0,31 |
| $KL_I M_{II}$ | 50,101 | 50,114 | 0,29 | 0,18 |
| $KL_I M_{III}$ | 50,350 | 50,344 | 0,44 | 0,30 |
| $KL_{II} M_{III}$ | 50,846 | 50,871 | 0,56 | 0,94 |
| $KL_{III} M_I$ | 51,492 | 51,510 | 0,26 | 0,27 |
| $KL_{III} M_{II}$ | 51,739 | 51,742 | 0,56 | 0,79 |
| $KL_{III} M_{III}$ | 51,975 | 51,961 | 0,60 | 0,68 |
| $KL_{III} M_{IV}$ | 52,421 | 52,408 | 0,28 | 0,25 |
| $KL_{III} N_I$ | 53,573 | 53,562 | 0,26 | – |
| $KL_{III} N_{IV}$ | 53,827 | 53,846 | 0,24 | – |

Les énergies ont été étalonnées avec les raies 113,81 ± 0,05 et 343,40 ± 0,08 keV de $^{175}$Hf mesurées par E. N. Hatch et al. (5) et avec la raie 4,65 ± 0,05 keV de $^{173}$Hf (4). Les intensités relatives des raies ont été mesurées par la méthode visuelle décrite par R. G. Albridge et al. (6).

(1) W. N. ASAAD et E. H. S. BURHOP, *Proc. Roy. Soc.*, 71, 1958, p. 369.

(2) M. A. LISTENGARTEN, *Izvestia Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 24, 1960, p. 1041.

(3) J. VALENTIN, D. J. HOREN et J. M. HOLLANDER, *U. C. R. L.*, 9.780, 1961, à paraître dans *Nucl. Phys.*

(4) J. VALENTIN, D. J. HOREN et J. M. HOLLANDER, *U. C. R. L.*, 9.731, 1961, à paraître dans *Nucl. Phys.*

(5) E. N. HATCH, F. BOEHM, P. MARMIER et J. W. M. DU MOND, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 745.

(6) R. G. ALBRIDGE, J. M. HOLLANDER, C. J. GALLAGHER et J. H. HAMILTON, *Nucl. Phys.*, 27, 1961, p. 529.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés d'échange du phosphate de zirconium.* Note (*) de MM. **Jacques Prospert** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Les possibilités d'utilisation du phosphate de zirconium comme échangeur d'ions ont été étudiées; propriétés échangeuses à l'égard des cations et des anions, caractéristiques physiques de l'échangeur, c'est-à-dire en premier lieu sa solubilité dans les acides.

L'énergie atomique a posé dès le début de son utilisation le problème des déchets; en particulier celui de la récupération des éléments radioactifs à longue période. Entre autres méthodes, on a songé aux échangeurs d'ions; malheureusement les échangeurs organiques dont on dispose présentent

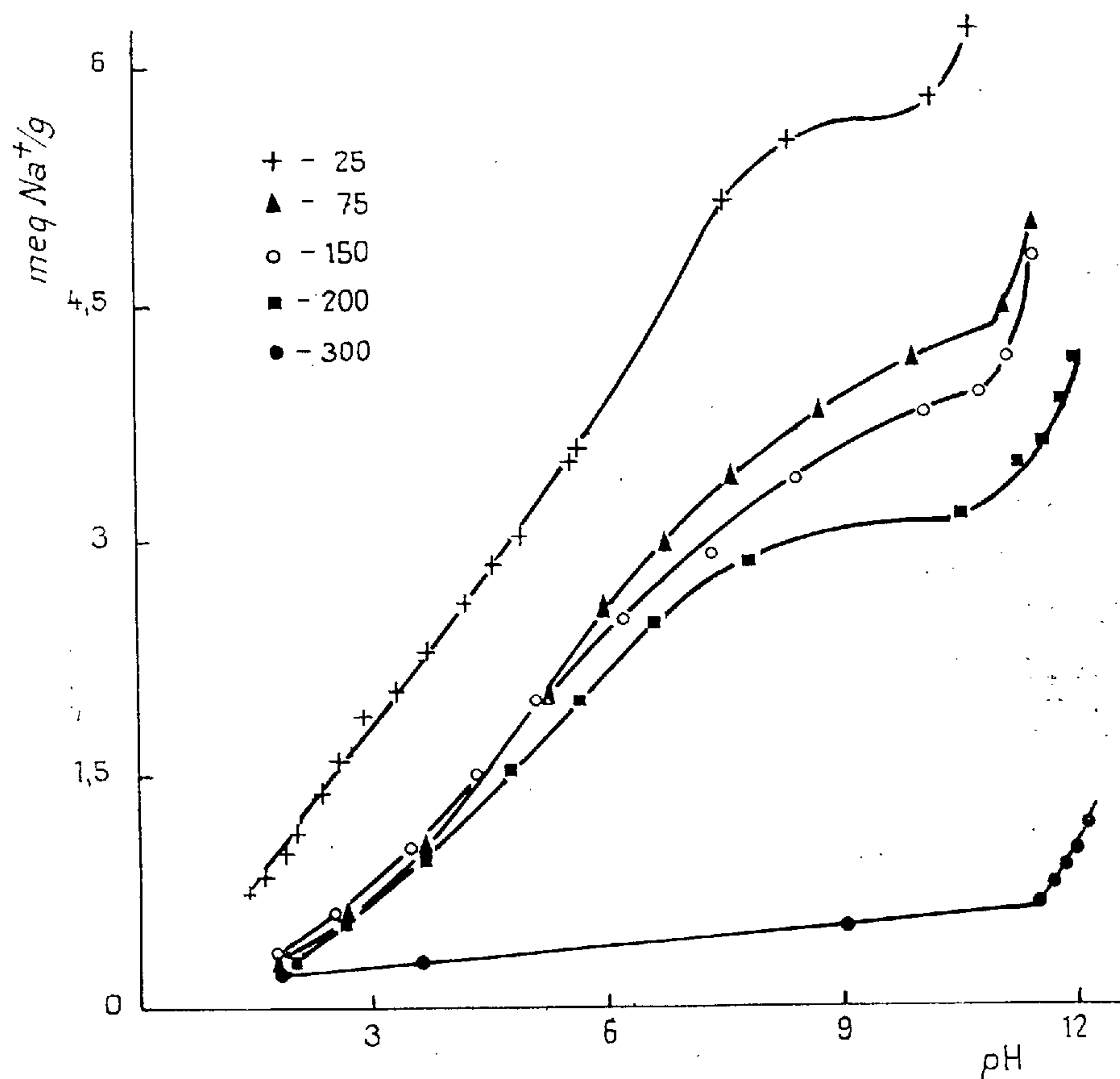



Fig. 1.

un certain nombre d'inconvénients : tels leur destruction rapide et la perte de leurs propriétés d'échange quand on les soumet aux rayonnements. En outre, ils résistent mal à la chaleur. Aussi s'est-on tourné vers les échangeurs minéraux et parmi ceux-ci plus particulièrement vers le

phosphate de zirconium ([1]) à ([6]) : c'est aussi la solution que nous avons choisie.

Nous avons employé une méthode de préparation un peu différente de celle préconisée par Staroz et Kotlarow (Rapport C.E.A.). Pour obtenir un produit utilisable il faut floculer le précipité de phosphate de zirconium, les auteurs précédents [([1]) à ([6])] le faisaient par la soude; nous avons préféré utiliser l'eau oxygénée qui présente l'avantage de ne pas introduire de cations gênants.

Le précipité obtenu est laissé déposer pendant 48 h, lavé plusieurs fois par décantation, puis filtré sous vide et mis à sécher à la température ambiante (25-30°); il est ensuite mis dans de l'eau permutée où il se fractionne avec bruit et dégagement de chaleur : l'opération est recommencée plusieurs fois jusqu'à cessation du fractionnement.

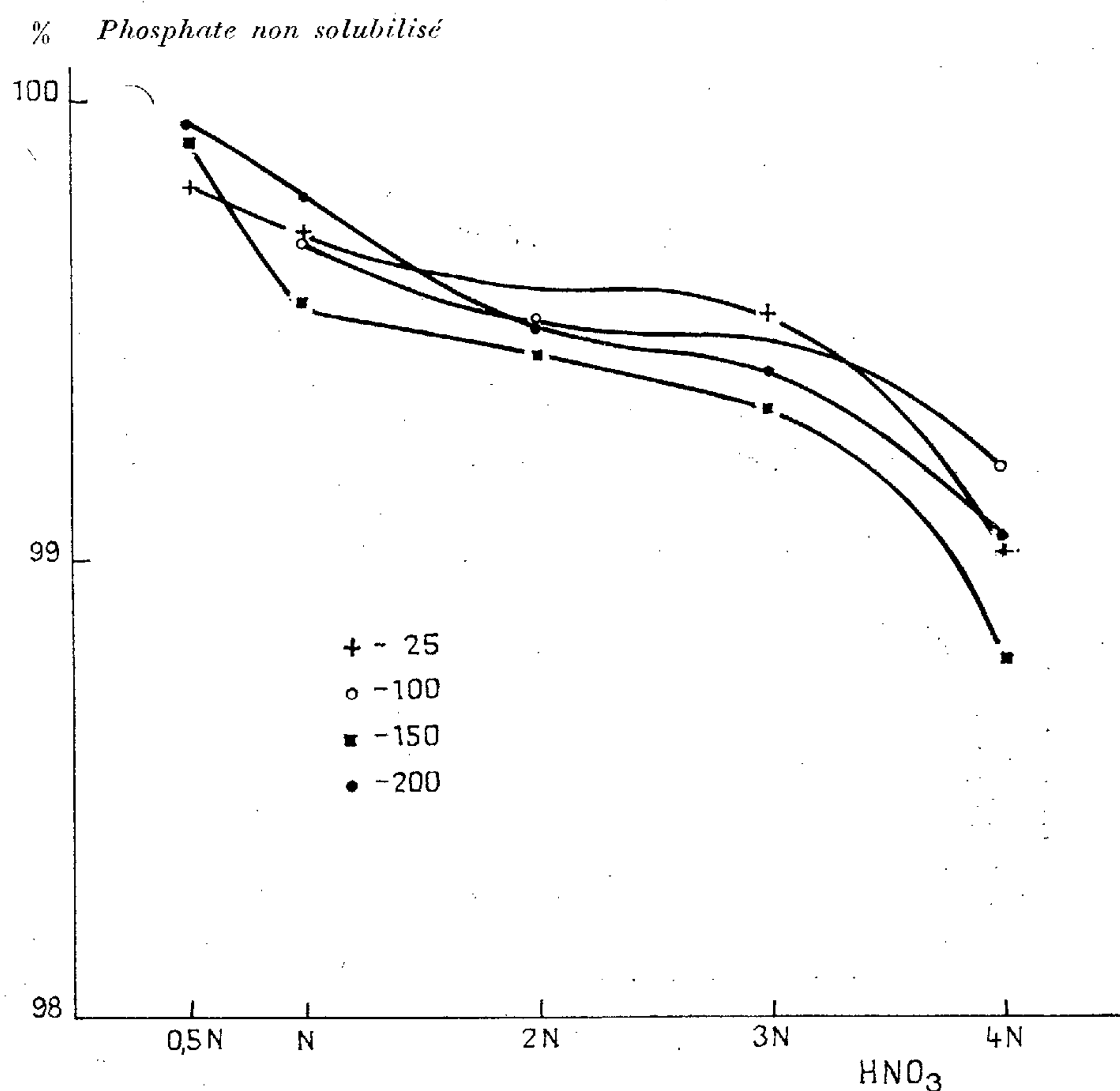



Fig. 2.

*Influence de la température de séchage sur la capacité de l'échangeur.* — Nous donnons (*fig.* 1) les courbes de saturation d'échantillons séchés à différentes températures (entre 25 et 300°C). L'augmentation de la température de séchage diminue la capacité de l'échangeur. Pour l'échantillon séché à 25° la capacité cationique au voisinage de pH 7 (5,16 méquiv/g)

peut rivaliser avec celle des échangeurs organiques (5 méquiv/g), comme en outre la capacité anionique n'excède pas 0,30 méquiv/g, la comparaison avec les échangeurs organiques reste tout à fait valable.

*Solubilité dans l'acide nitrique à diverses concentrations, pour des échantillons séchés à des températures différentes (fig. 2).* — Les résultats (exprimés en pour-cent de phosphate non dissous par rapport au phosphate initial) sont du même ordre pour tous les échantillons, ils présentent tous un palier net entre les concentrations 2 N et 3 N, puis une chute vers 4 N. Ici les valeurs trouvées pour la solubilité n'excèdent pas 1 % mais il faut noter que celle-ci varie sensiblement avec les conditions de l'expérience : vitesse et régularité de l'agitation, diamètre des particules.

[Ainsi avec une agitation plus poussée que dans les expériences précédentes et avec des particules très fines ($\varnothing < 0,2$ mm au lieu de 0,315 mm $< \varnothing < 0,5$ mm, la solubilité peut atteindre 10 %) cette solubilité est en fait accrue par l'usure mécanique des particules, problème dont nous nous préoccupons actuellement].

Une expérience complémentaire nous a permis en outre de constater qu'il se produisait une solubilité initiale importante suivie d'une solubilité constante mais de valeur bien inférieure (7 % de la précédente).

Nous nous trouvons donc en présence d'un produit dont la capacité d'échange est bonne et qui présente une bonne résistance aux acides concentrés : il n'est donc pas, par conséquent, en état d'infériorité par rapport aux résines organiques. Il convient de noter cependant que sa préparation donne encore des résultats assez variables, il est donc nécessaire de la stabiliser afin d'obtenir la reproductibilité des caractéristiques de l'échangeur.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) C. B. AMPHLETT, L. A. MC DONALD et M. J. REDMAN, *Chem. and Ind. (Rev.)*, 1956, p. 1314.
(2) C. B. AMPHLETT, Conf. Genève, 1958.
(3) C. B. AMPHLETT, L. A. MC DONALD et M. J. REDMAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1958, p. 220.
(4) K. A. KRAUS et H. O. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1; 78, 1956, p. 694.
(5) K. A. KRAUS, J. A. CARLSON et J. S. JOHNSON, *Nature*, 177, 1956, p. 1128.
(6) K. A. KRAUS, H. O. PHILLIPS, J. A. CARLSON et J. S. JOHNSON, Conf. Genève, 1958.

*(École Centrale des Arts et Manufactures, Service Radioéléments artificiels, C. E. A., Saclay.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'association de quelques pyridine-alcanols-ω. Étude par polarisation diélectrique.* Note de Mme **Jacqueline Barassin** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Pascal.

Divers auteurs [1] ont étudié précédemment, par polarisation diélectrique, l'association, par liaison hydrogène, de diverses molécules susceptibles de se polymériser en solution diluée dans un solvant non polaire.

Nous avons examiné dans ce travail l'association, au sein du tétrachlorure de carbone, et du benzène, de l'alcool benzylique et de divers pyridine-alcanols-ω [*cf.* [2]].

1. *Expression de la constante de dimérisation extrapolée pour la dilution infinie*, $K_0$. — Nous supposerons que la variation observée de la polarisation spécifique du soluté, $p_2$, en fonction de sa concentration massique, $w$, est, au moins en solution très diluée, due à la formation de dimères. D'après la théorie classique de P. Debye, l'expression de $p_2$ est :

$$p_2(w) = p_1 + \frac{(p - p_1)}{w},$$

où $p_1$ et $p$ désignent, respectivement, les polarisations spécifiques du solvant pur et de la solution : $p = v(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$, $v$ et $\varepsilon$ étant le volume spécifique et la constante diélectrique. Appelons $B_0$ la valeur limite, pour $w \to 0$, du rapport $(p_2 - p_{2\infty})/w$ [$p_{2\infty} = \lim (w \to 0) [p_2(w)]$, calculée par l'équation de Halverstadt et Kumler [3]] :

Si l'on pose $\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w$; $\alpha = \alpha_0 + \alpha' w$; $v = v_1 + \beta w$,

$$(1) \qquad B_0 = \left[\frac{3}{(\varepsilon_1 + 2)^3}\right] \{ v_1 [\alpha'(\varepsilon_1 + 2) - \alpha_0^2] + \alpha_0 \beta (\varepsilon_1 + 2) \}.$$

Soient $z_1$ le nombre de molécules de solvant (de masse moléculaire $M_1$ et de moment, $\mu_1$, supposé nul), $z_2$ le nombre *initial* de molécules de soluté (de masse moléculaire $M_2$ et de moment $\mu_2$), $(z_3/2)$ le nombre de molécules de dimères [de masse moléculaire $2 M_2$ et de moment *apparent* (moyen) $\mu_3$] formés, la constante de dimérisation a pour expressions :

$$(2) \qquad K(w) = \frac{\left(\frac{z_3}{2}\right)\left(z_1 + z_2 - \frac{z_3}{2}\right)}{(z_2 - z_3)^2},$$

où

$$z_3 = \left(\frac{9kT}{4\pi N}\right)\left[\frac{2 z_2 M_2 (p_2 - p_{2\infty})}{(\mu_3^2 - 2\mu_2^2)}\right];$$

$$(3) \qquad K_0 = \lim (w \to 0) [K(w)] = \frac{9kT}{4\pi N}\left(\frac{M_2^2}{M_1}\right)\frac{B_0}{(\mu_3^2 - 2\mu_2^2)},$$

équation qui permet, connaissant $K_0$ et $\mu_2$, de déterminer le moment *apparent* (moyen) des dimères formés.

2. *Résultats expérimentaux.* — Le tableau ci-dessous réunit les valeurs mesurées, à 25°, dans divers solvants des constantes $B_0$ et $\mu_2$ :

(Les moments électriques sont exprimés en unités Debye).

| Soluté. | Solvant. Tétrachlorure de carbone. $B_0$. | $\mu_2$. | Benzène. $B_0$. | $\mu_2$. | Dioxanne. $B_0$. | $\mu_2$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. Pyridine | — 5,5 | 2,34 | — 2,1 | 2,20 | 0,0 | 2,22 |
| II. Alcool benzylique | — 1,0 | 1,71 | 1,5 | 1,67 | — 0,6 | 1,80 |
| III. (Orthopyridine)-méthanol | —23,6 | 3,22 | — 4,2 | 3,03 | — 1,4 | 2,55 |
| IV. (Métapyridine)-méthanol | 15,9 | 2,54 | 3,4 | 2,74 | 5,5 | 2,61 |
| V. (Parapyridine)-méthanol | - | - | ~70 | $2,6_0$ | 14,4 | 2,84 |
| VI. (Orthopyridine)-éthanol-2 | —20,0 | 3,50 | — 7,0 | 3,37 | — 0,8 | 2,74 |
| VII. (Orthopyridine)-propanol-3 | — 8,4 | 3,30 | — 3,1 | 3,17 | 2,6 | 2,53 |
| VIII. (Métapyridine)-propanol-3 | 5,8 | 3,09 | 5,2 | 2,82 | — 2,6 | 2,94 |
| IX. (Parapyridine)-propanol-3 | 7,9 | 3,45 | 13,2 | 3,09 | 2,2 | 3,12 |
| X. Pyridine-diméthanol-2′-6′ | - | - | - | - | — 2,8 | 2,82 |

3. *Brève discussion des résultats* [*voir* [5]]. — Pour la pyridine, dont les molécules ne peuvent « s'associer » qu'en formant des édifices astatiques dipôle-dipôle, le signe de $B_0$ est naturellement négatif.

Pour les molécules d'alcools étudiés, l'interprétation de la valeur de $B_0$ est rendue délicate à cause de phénomènes secondaires se superposant au phénomène d'association des molécules de soluté. Parmi ces phénomènes on peut considérer surtout ceux résultant d'une interaction, par liaison hydrogène O—H... (base), entre les molécules de soluté, d'une part, et entre les molécules de solvant (benzène ou dioxanne), de l'autre [4]. Pour ces raisons, nous n'avons tenté qu'une interprétation des données obtenues en solution chlorocarbonique, où l'association soluté-solvant serait peu importante, encore que non tout à fait exclue [5]. Le cyclohexane aurait sans doute mieux convenu à ce genre d'études, mais il s'est avéré que les pyridine-alcanols-ω n'y sont pas suffisamment solubles.

Une autre difficulté proviendrait du fait que, selon Oki et Iwamura [6], une certaine interaction O—H ... Aryle interne existerait dans une proportion notable des molécules de phénylméthanol et de phényléthanol-2; elle serait présente, quoique sans doute atténuée, dans les molécules de (*méta*- et de *para*-pyridine)-alcanols-ω et, comme pour les molécules de phénylalcanols-ω correspondants, s'affaiblirait quand la longueur de la chaîne latérale augmente.

On peut, à partir de l'équation (3), estimer le moment du dimère de l'alcool benzylique : si l'on prend $K_0 = 8,0$ [7], $\mu = 2,32$ D; cette valeur indiquerait que dans la molécule du dimère $PhCH_2OH \ldots (OH)CH_2Ph$ l'angle des deux dipôles $\mu(COH)$ est de 95°,

En raison de la complexité des calculs de moments *a priori* des dimères des pyridines alcanols-ω, qui dépendent de la forme quelquefois mal connue des monomères, nous avons borné nos interprétations aux données relatives aux molécules de pyridine-méthanols. Afin de préciser la forme des dimères prédominants, nous avons cherché à rendre compatibles entre eux le moment (calculé) pour divers types de dimères plausibles, la valeur de la constante de dimérisation [supposée égale à celle relative à d'autres systèmes, où existerait le même type d'interaction ([8])], la valeur et le signe de $B_0$. La solution la plus probable de ces problèmes paraît être la suivante :

Les dimères des molécules de (méta et parapyridine)-méthanols seraient des dimères *ouverts*, du type Py-$CH_2OH$ ... $NC_5H_4$—$CH_2OH$. (Pour l'isomère *méta* une certaine proportion de dimère *fermé*, contenant deux liaisons hydrogène O—H ... N, n'est pas exclue).

La forme des dimères des molécules d'orthopyridine-méthanol est plus difficile à préciser : comme pour les isomères *méta* et *para* les dimères *ouvert* et *fermé*, renfermant une ou deux liaisons O—H ... O, sont à écarter. Il semble qu'il faille admettre dans ce cas un mélange riche en monomères chélatés [possédant une liaison O—H ... N interne ([2])] et contenant des monomères non chélatés en équilibre avec des dimères *ouverts* du type Py-$CH_2OH$ ... $NC_5H_4N$.

([1]) *Voir* par exemple : A. H. BOUD, D. CLEVERDON, G. B. COLLINS et J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3793; A. D. BUCKINGHAM et R. E. RAAB, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 377.

([2]) Mme J. BARASSIN et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1947.

([3]) I. F. HALVERSTADT et W. D. KUMLER, *J. Amer Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

([4]) *Voir* G. C. PIMENTEL et A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, W. H. FREEMAN and Company, San Francisco et Londres, 1960, chap. 6,

([5]) A. N. SHARPE et S. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2974.

([6]) M. OKI et H. IWAMURA, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, 32, 1959, p. 950, 955 et 1135. *Voir* aussi J. C. EVANS, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 129.

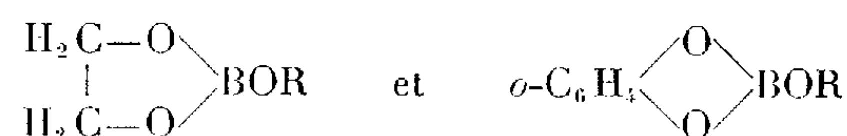
([7]) N. D. COGGESHALL et Miss E. L. SAIER, *J. Amer Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5414.

([8]) E. D. BECKER, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 436.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques esters (et acides) orthoboriques et boroniques renfermant un groupement cyclohexyle ou un groupement aromatique.* Note de M. **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours de travaux antérieurs [1], [2] entrant dans le cadre général d'une étude magnétooptique des liaisons B—O et B—C nous avons été amené à préparer et à étudier divers esters boriques appartenant aux types $B(OR)_3$ et $RB(OR')_2$ dans lesquels R et R' étaient des restes organiques linéaires ($CH_3$, $C_2H_5$, $n$-$C_3H_7$, ...). Il nous a semblé intéressant d'étendre ce travail à un certain nombre d'esters similaires dans lesquels interviendraient des radicaux aromatiques ou cyclohexylique. A notre connaissance, ces types de composés n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique et même, dans certains cas, ne sont pas mentionnés dans la littérature [[3] à [10]].

1. *Les orthoborates.* — Les orthoborates ont été préparés par estérification de l'acide orthoborique par les alcools ou phénols convenables. Dans le cas des orthoborates mixtes




il est également possible de partir d'un orthoborate symétrique $B(OR)_3$ et, par transestérification, de remplacer deux molécules d'alcools ROH par une molécule de glycol ou de pyrocatéchol [1].

Tableau I.

| N° | R. | Formules brutes. | É (°C/mm). | $d_4^t$. | $n_D^t$. | B % calculé. | B % trouvé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $B(OR)_3$. | | | | |
| 1..... | $n$-$C_6H_{13}$ | $BO_3C_{18}H_{39}$ | $185\text{-}186/_{6}$ | $0,8551^{20}$ | $1,426_3^{20}$ | 3,44 | 3,41 |
| 2..... | $C_6H_{11}$ | $BO_3C_{18}H_{33}$ | $203\text{-}204/_{18}$ | $0,9465^{70}$ | – | 3,51 | 3,53 |
| 3..... | $C_6H_5$ | $BO_3C_{18}H_{15}$ | $216\text{-}218/_{13}$ | – | – | 3,72 | 3,68 |
| 4..... | $C_6H_5CH_2$ | $BO_3C_{21}H_{21}$ | $242\text{-}244/_{13}$ | $1,1003^{20}$ | $1,467_8^{20}$ | 3,26 | 3,24 |
| 5. ... | $p$-$CH_3C_6H_4$ | $BO_3C_{21}H_{21}$ | $213\text{-}214/_{0,8}$ | $1,0555^{65}$ | – | 3,26 | 3,25 |
| | | | $H_2C—O$ / $H_2C—O$ >BOR. | | | | |
| 6..... | $n$-$C_6H_{13}$ | $BO_3C_8H_{17}$ | $125\text{-}126/_{13}$ | $0,9803^{40}$ | $1,436_1^{40}$ | 6,28 | 6,08 |
| 7..... | $C_6H_{11}$ | $BO_3C_8H_{15}$ | $120\text{-}121/_{10}$ | $1,0601^{70}$ | – | 6,36 | 6,29 |
| 8..... | $C_6H_5$ | $BO_3C_8H_9$ | $148\text{-}149/_{13}$ | $1,1860^{70}$ | – | 6,60 | 6,56 |
| 9..... | $C_6H_5CH_2$ | $BO_3C_9H_{11}$ | $168\text{-}169/_{20}$ | $1,1488^{60}$ | – | 6,08 | 6,10 |
| | | | $o$-$C_6H_4$(O)(O)BOR. | | | | |
| 10..... | $n$-$C_6H_{13}$ | $BO_3C_{12}H_{17}$ | $164\text{-}165/_{23}$ | $1,0348^{20}$ | $1,483_5^{20}$ | 4,92 | 4,90 |
| 11..... | $C_6H_{11}$ | $BO_3C_{12}H_{15}$ | $168\text{-}169/_{22}$ | $1,0953^{50}$ | $1,506_9^{47}$ | 4,96 | 4,92 |
| 12..... | $C_6H_5$ | $BO_3C_{12}H_9$ | $183\text{-}184/_{25}$ | $1,1940^{45}$ | $1,557_7^{45}$ | 5,10 | 5,14 |

Les principales constantes physiques de ces composés ainsi que les résultats d'analyse ([11]), ([12]) se trouvent rassemblés dans le tableau I. A titre de comparaison nous avons fait figurer dans ce tableau les esters formés par l'alcool hexylique normal (n^os 1, 6 et 10).

Les esters n^os 1, 6, 9 et 10 sont des liquides incolores. Les autres esters envisagés sont, soit des résines transparentes (n^os 7 et 8), soit des solides cristallisés fondant à 53 ± 1° (n° 2), 92 ± 1° (n° 3), 59 ± 1° (n° 5), 55 ± 2°(n° 11), 42 ± 2° (n° 12).

2. *Les boronates et les acides boroniques.* — La méthode de Snyder et coll. ([5]) permet d'obtenir, soit les acides boroniques, soit leurs esters (en général leurs esters méthyliques). Dans le cas de $C_6H_5B(OH)_2$ l'apport d'orthoborate et de bromure de phénylmagnésium doit se faire simultanément et par petites quantités ([6]).

Les acides se présentent sous la forme de cristaux incolores dont les températures de fusion sont les suivantes : 93 ± 1° ($n$-$C_4H_9$), 88 ± 1° ($n$-$C_6H_{13}$), 117 ± 1° ($C_6H_{11}$), 215 ± 2° ($C_6H_5$).

Nous noterons que ces acides sont oxydés quantitativement par l'eau oxygénée en alcool et acide orthoborique, ce qui fournit un moyen commode de déterminer leur teneur en bore ([5]), ([12]).

Les divers boronates ont été obtenus, soit par estérification des acides, soit par transestérification de l'ester méthylique obtenu directement ([2]). Il nous a été impossible d'isoler les composés



en dépit de plusieurs essais. La teneur en bore et les constantes physiques des boronates envisagés se trouvent rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

| N° | Alcool ou phénol. | Formules brutes des esters. | É (°C/mm). | $d^t_4$. | $n^t_D$. | B % calculé. | B % trouvé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *n-butylboronates.* | | | | |
| 13..... | $C_6H_5OH$ | $BO_2C_{16}H_{19}$ | 165-166/$_{0,4}$ | $1,1075^{70}$ | – | 4,26 | 4,23 |
| 14..... | Éthylène glycol | $BO_2C_6H_{13}$ | 122-122,5 | $0,8698^{20}$ | $1,412_2^{20}$ | 8,45 | 8,39 |
| 15..... | Pyrocatéchol | $BO_2C_{10}H_{13}$ | 65- 64/$_{0,4}$ | $1,0178^{20}$ | $1,489_7^{20}$ | 6,15 | 6,11 |
| | | | *n-hexylboronates.* | | | | |
| 16..... | $C_6H_{11}OH$ | $BO_2C_{18}H_{35}$ | 115-116/$_{0,3}$ | $0,9108^{20}$ | $1,457_8^{20}$ | 3,68 | 3,64 |
| 17..... | $C_6H_5OH$ | $BO_2C_{18}H_{23}$ | 170-171/$_{0,6}$ | $1,0898^{88}$ | – | 3,83 | 3,85 |
| 18..... | Éthylène glycol | $BO_2C_8H_{17}$ | 86- 87/$_{25}$ | $0,9442^{20}$ | $1,429_3^{18}$ | 6,93 | 6,97 |
| 19..... | Pyrocatéchol | $BO_2C_{12}H_{17}$ | 87- 88/$_{0,4}$ | $1,0116^{20}$ | $1,488_6^{20}$ | 5,30 | 5,26 |

| N° | Alcool ou phénol. | Formules brutes des esters. | É (°C/mm). | $d'_4$. | $n'_D$. | B % calculé. | B % trouvé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Cyclohexylboronates.* | | | | |
| 20..... | $C_6H_5OH$ | $BO_2C_{18}H_{21}$ | 147-148/$_{0,5}$ | $1,0908^{20}$ | $1,541_4^{20}$ | 3,86 | 3,85 |
| 21..... | $C_6H_{11}OH$ | $BO_2C_{18}H_{33}$ | 134-135/$_{0,4}$ | $0,9206^{70}$ | – | 3,70 | 3,72 |
| | | | *Phénylboronates.* | | | | |
| 22..... | $CH_3OH$ | $BO_2C_8H_{11}$ | 71- 72/$_9$ | $1,0021^{20}$ | – | 7,21 | 7,15 |
| 23..... | $C_2H_5OH$ | $BO_2C_{10}H_{15}$ | 90- 91/$_9$ | $0,9506^{20}$ | $1,478_8^{20}$ | 6,08 | 6,08 |
| 24..... | $n$-$C_4H_9OH$ | $BO_2C_{14}H_{23}$ | 147-148/$_{15}$ | $0,9248^{20}$ | $1,468_1^{20}$ | 4,62 | 4,64 |
| 25..... | $C_6H_{11}OH$ | $BO_2C_{18}H_{27}$ | 180-181/$_{16}$ | $0,9421^{70}$ | – | 3,78 | 3,75 |
| 26..... | Éthylène glycol | $BO_2C_8H_9$ | 218-220 | $1,0887^{20}$ | $1,520_8^{20}$ | 7,31 | 7,29 |

Tous ces composés se présentent sous l'aspect de liquides incolores à l'exception des esters n° 13 (F 48 ± 2°), n° 17 (F 62 ± 2° avec décomposition), n° 20 (en surfusion à 20°, ne cristallise que difficilement) et n° 25 (F 65 ± 2°). Le composé $C_6H_5B\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_4$ qui ne figure pas dans le tableau II est solide (F 112 ± 2°; B %, calculé, 5,52; trouvé, 5,48).

Compte tenu de la facilité avec laquelle ces composés sont hydrolysés ou oxydés, toutes les manipulations ont été réalisées en atmosphère d'azote sec.


(1) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3785.

(2) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 235, 1961, p. 1812.

(3) V. K. KUSKOV et V. A. ZHUKOVA, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1956, p. 743.

(4) B. M. MIKHAILOV et A. V. BAZHENOVA, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1959, p. 68.

(5) H. P. SNYDER, J. A. KUCK et J. R. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 105.

(6) R. M. WASHBURN, E. LEVENS, CH. F. ALBRIGHT, F. A. BILLIG et E. S. CERNAK, *Advances in chem. Sc.*, 23, 1959, p. 102.

(7) M. F. LAPPERT, *Chem. Rev.*, 1956, p. 961.

(8) B. M. MIKHAILOV et T. A. SHCHEGOLEVA, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1955, p. 1039; 1956, p. 508 et 1957, p. 1107.

(9) P. B. BRINDLEY, W. GERRARD et M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2957.

(10) J. A. BLAU, W. GERRARD et M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4116.

(11) D. J. PFLAUM et H. H. WENZKE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4, 1932, p. 392.

(12) W. GERRARD, M. F. LAPPERT et R. SHAFFERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3648.


(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de l'oxydation du magnésium dans l'oxygène humide aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Raymond Darras**, **Jean Païdassi** et **Francis Leroy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans l'intervalle 350-600°C, l'oxydation du magnésium dans l'oxygène saturé en vapeur d'eau à 25°C obéit à une loi linéaire, et le produit de la réaction est constitué exclusivement par de la magnésie cubique à paramètre cristallin normal. Le processus d'oxydation peut être caractérisé dans les intervalles 350-550 et 550-600°C par deux énergies d'activation respectivement égales à 26 200 et 45 200 cal/mole.

L'étude du mécanisme de l'oxydation des métaux purs dans les mélanges gazeux présente un grand intérêt théorique et pratique; cependant, peu de chercheurs l'ont abordée jusqu'à présent. En particulier, dans le cas de la réaction du magnésium avec les gaz humides, les études systématiques se limitent à celles de Boussion, Grall et Caillat ([1]) pour l'air humide, de Murgulesco et Cismaru ([2]) ainsi que Gregg et Jepson ([3]) pour l'oxygène humide, et de Murgulesco et Cismaru ([2]) pour l'azote humide. L'absence de données rigoureusement comparables sur l'oxydation du magnésium dans l'oxygène, l'air, et surtout l'azote et l'argon humides, ainsi que les divergences qui subsistent entre les résultats obtenus par les différents auteurs, nous ont incités à reprendre l'ensemble du problème dans un ample intervalle de températures (350-600°C). La réalisation d'une telle étude dans des conditions opératoires identiques, en particulier quant à la pureté du métal mis en œuvre et à la teneur en vapeur d'eau des différents gaz, devait de plus nous permettre de déterminer l'influence du gaz porteur de la vapeur d'eau sur la cinétique de l'oxydation.

Nous avons réalisé nos expériences avec du magnésium de qualité nucléaire Domal (Mg $> 99,93$ %). Les échantillons sous forme de plaquettes, généralement de dimensions $30 \times 15 \times 1,5$ mm, étaient soumis à une préparation soignée qui comportait un polissage mécanique sous eau jusqu'au papier émeri 600, un lavage dans plusieurs bains de toluène, un recuit dans l'argon purifié à 400°C pendant 4 h, une attaque dans une solution alcoolique d'acide nitrique à 10 % pendant 1 mn, et enfin un lavage soigné dans l'alcool. L'oxydation des échantillons était effectuée dans les cloches-laboratoires de quatre thermobalances Chevenard à enregistrement mécanique, sensibles au demi-milligramme, chacune d'elles étant affectée aux essais avec un gaz différent. Chaque essai, d'une durée de 100 h en général, était répété au moins quatre fois.

Dans cette première Communication, nous nous bornons à indiquer les résultats obtenus dans l'étude de l'oxydation du magnésium en présence d'oxygène humide. L'oxygène, renfermant comme impuretés principales 0,7 % d'argon et environ 0,1 % d'azote, était décarbonaté par passage sur de la chaux sodée et humidifié par barbotage dans de l'eau permutée

maintenue à 25°C; il circulait avec un débit de 300 ml/mn, suffisant pour empêcher la diffusion rétroactive de l'air ambiant vers l'intérieur de la cloche-laboratoire.

Les diagrammes des figures 1, 2 et 3 récapitulent les résultats obtenus. On y constate que, quelle que soit la température, la pellicule formée

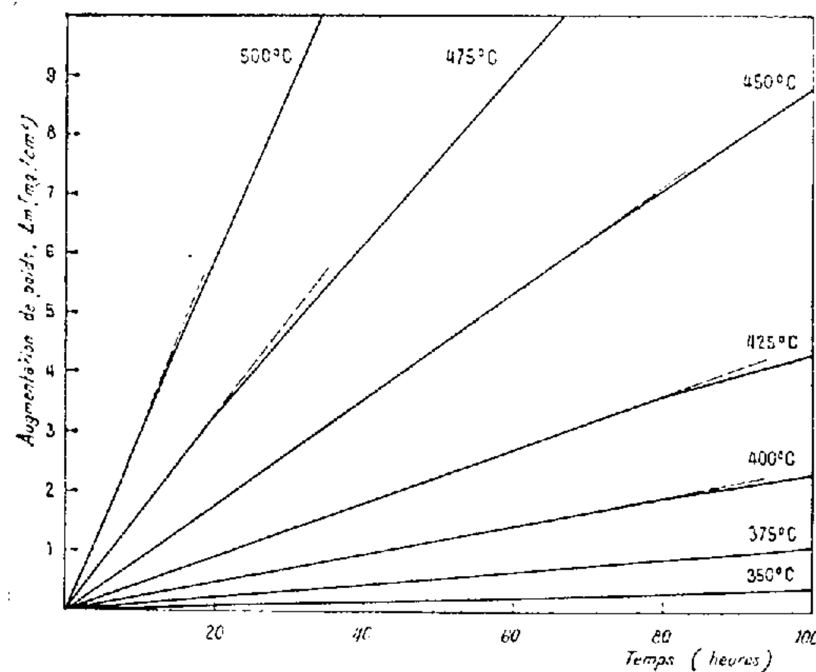



Fig. 1.

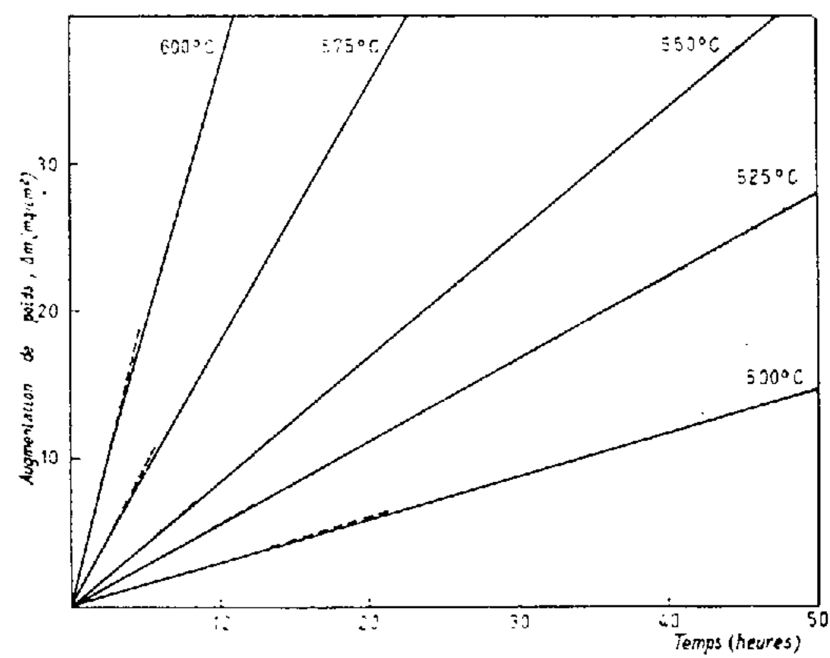



Fig. 2.

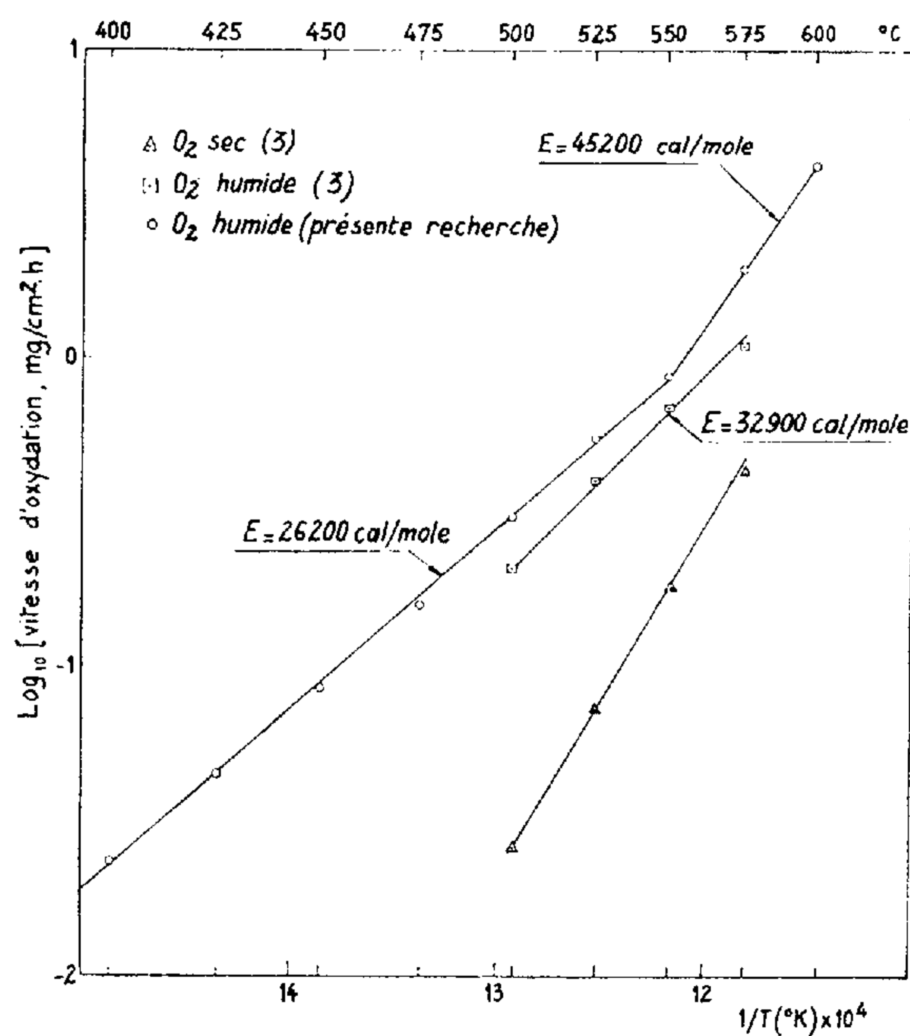



Fig. 3.

n'est pas protectrice, puisque les courbes isothermes d'augmentation de poids en fonction de la durée d'exposition sont linéaires. Une courte période d'induction n'est décelable qu'à 450, 475 et 500°C, sur un diagramme à grande échelle. On notera enfin qu'un deuxième tronçon apparaît sur les courbes pour une augmentation de poids comprise entre 2 et 12 mg/cm², et qu'il correspond à une diminution moyenne de pente égale à 8,0 %.

Les pellicules obtenues sont très poreuses, ce qui est en accord avec leur loi de croissance. Seul l'oxyde de magnésium cubique à paramètre cristallin normal a été observé, et ce, quelle que soit la température. Toutefois, il est probable que la présence de vapeur d'eau dans le gaz oxydant y entraîne des modifications à l'échelle du réseau qui, d'après ([3]), seraient des lacunes de magnésium associées à des groupes oxhydryles. La magnésie est d'un blanc très franc, sauf au contact immédiat du métal sous-jacent où l'on observe un film gris vert et adhérent; ce dernier correspond vraisemblablement au film compact et sans doute enrichi en impuretés, à travers lequel s'effectuerait la diffusion prédominante des ions $Mg^{++}$ ([3]), ([4]), ([5]).

La variation de la constante linéaire d'oxydation $k_l$ correspondant au premier tronçon de droite, en fonction de l'inverse de la température absolue, est représentée sur la figure 3. [Les points expérimentaux de ([3]) ont été également indiqués, tant pour l'oxygène sec que pour l'oxygène saturé en vapeur d'eau à 25°C.]

On constate que le processus d'oxydation peut être caractérisé, dans les intervalles 400-550°C et 550-600°C, par deux énergies d'activation respectivement égales à 26 200 et 45 000 cal/mole. Nous avons essayé d'élucider l'origine du changement de pente de la courbe à 550°C (*fig.* 3). Il n'est pas dû à une surchauffe de l'échantillon aux températures supérieures à 550°C. Nous l'avons attribué au fait que la réaction qui, dans l'intervalle 400-525°C, se produit à l'interface entre le film protecteur et la couche poreuse, doit céder la place à 550°C à une réaction en phase vapeur au sein de cette dernière; en effet, à partir de cette température, la tension de vapeur du magnésium deviendrait suffisante pour lui permettre de développer les amorces de rupture préexistantes dans le film protecteur et de s'échapper au travers.

Une prochaine Communication sur l'oxydation du magnésium dans l'argon humide confirmera d'ailleurs l'importance des phénomènes de vaporisation de ce métal au-dessus d'une certaine température.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) M. L. BOUSSION, L. GRALL et R. CAILLAT, *Rev. Métallurg. Fr.*, 54, 1957, p. 185.

([2]) I. G. MURGULESCO et D. CISMARU, *Rev. Chim., Acad. rep. pop. Roumaine*, 3, 1959, p. 177.

([3]) S. J. GREGG et W. B. JEPSON, *J. Inst. of Metals*, 87, 1958-1959, p. 187.

([4]) J. LORIERS, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 547.

([5]) J. PAÏDASSI, M. L. POINTUD, R. CAILLAT et R. DARRAS, *J. Matériaux nucléaires*, 3, 1961, p. 162.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides, Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux Liquides.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des gaz adsorbés sur la recristallisation superficielle de métaux purs.* Note (*) de Mme **Mireille Reig-Fritz** et M. **Hubert Forestier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient l'influence des gaz adsorbés par forces de Van der Waals sur le début de la recristallisation superficielle du cuivre et du fer purs écrouis. Ils déterminent les durées de recuits isothermes nécessaires pour atteindre un degré de recristallisation donné et constatent que la durée de recuit est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz en présence.

La mise en évidence de l'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation superficielle d'argent titrant 99,9 % [1] et de zinc titrant 99,1 % [2] nous a incités à étendre cette étude à la recristallisation de métaux très purs.

Les métaux étudiés sont un échantillon de cuivre titrant 99,999 % et un échantillon de fer titrant 99,998 %.

Le traitement préliminaire est identique pour les deux métaux étudiés : les barres de métal sont polies mécaniquement, homogénéisées et dégazées par recuit sous vide à 750°C, puis laminées à froid jusqu'à un taux d'écrouissage de 75 %. Les plaquettes de métal ainsi obtenues sont alors dégazées sous un vide de $10^{-5}$ mm Hg, puis soumises à des recuits isothermes de durées déterminées sous atmosphère gazeuse contrôlée. Après le recuit, leur texture est examinée aux rayons X.

Nous avons déterminé la durée de recuit nécessaire pour provoquer, à température constante, le début de la recristallisation. Nous appelons début de recristallisation le stade correspondant à l'apparition de la première tache sur les anneaux de diffraction des clichés de rayons X. L'étude rœntgenographique est faite par la méthode dite « en retour » au moyen du rayonnement K$\alpha$ du chrome. Cette longueur d'onde a été choisie pour limiter l'examen aux couches les plus superficielles.

Les différentes séries de recuits sont effectuées, dans le cas du cuivre, aux températures stabilisées suivantes : 160 ± 1°C; 150, 140, 130, 120 ± 0,2°C et sous des atmosphères contrôlées de He, $H_2$ Ne, A, purs et secs.

Les résultats expérimentaux sont reproduits sur la figure 1.

Les cinq courbes obtenues ont la même allure générale et peuvent être représentées par une équation de la forme

$$y = -ae^{-bx} + c.$$

Dans cette équation $b$ semble être indépendant de la température de recuit, tandis que $a$ et $c$ sont fonction de cette dernière.

Dans le cas du fer, nous avons effectué une seule série de recuits à 370 ± 1°C en présence des atmosphères gazeuses de He, Ne, A, Kr.

Les résultats expérimentaux sont résumés sur la figure 2.

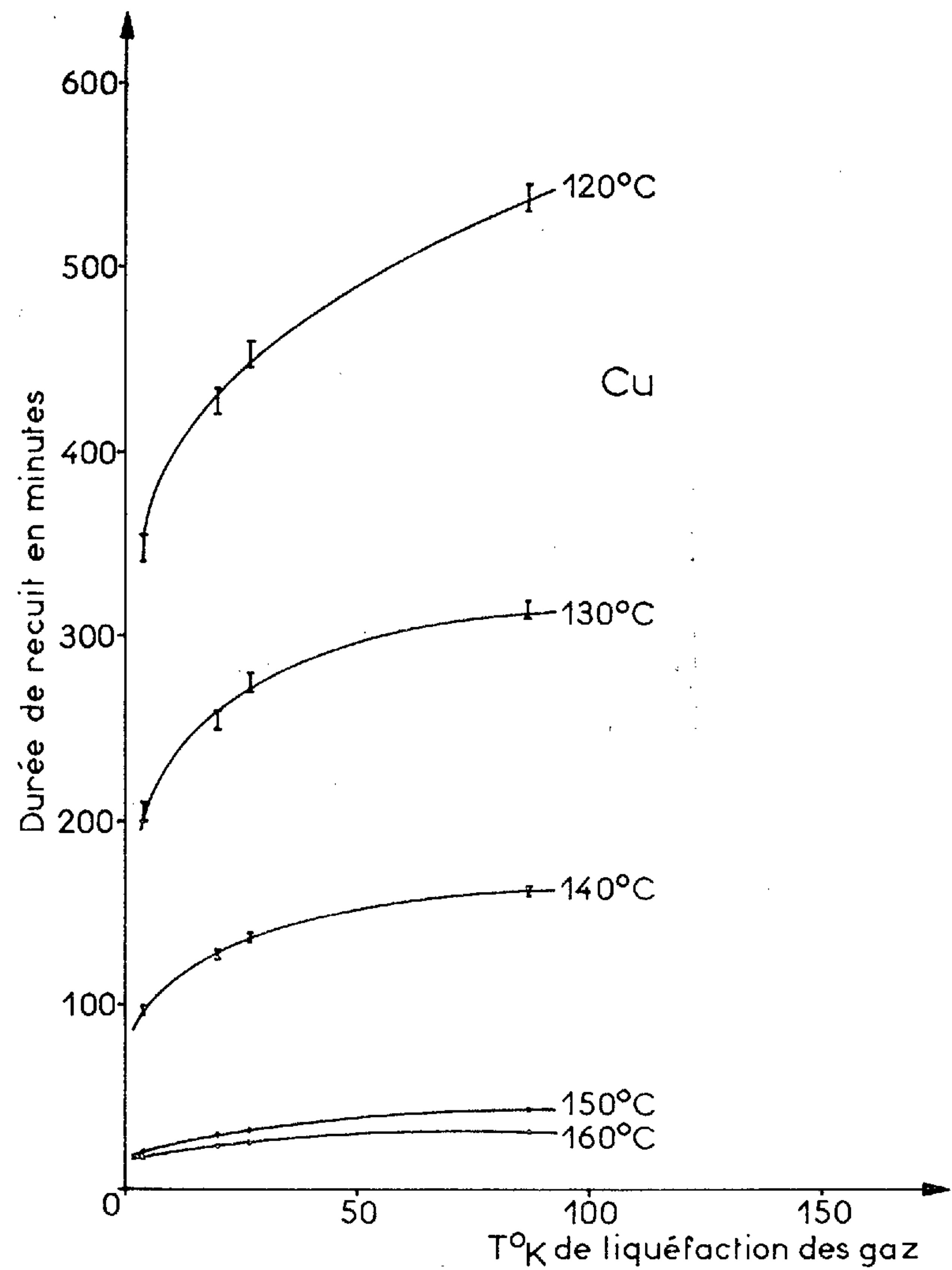

600
500
400
300
200
100
0
50
100
150
Durée de recuit en minutes
120°C
Cu
130°C
140°C
150°C
160°C
T°K de liquéfaction des gaz

Fig. 1.

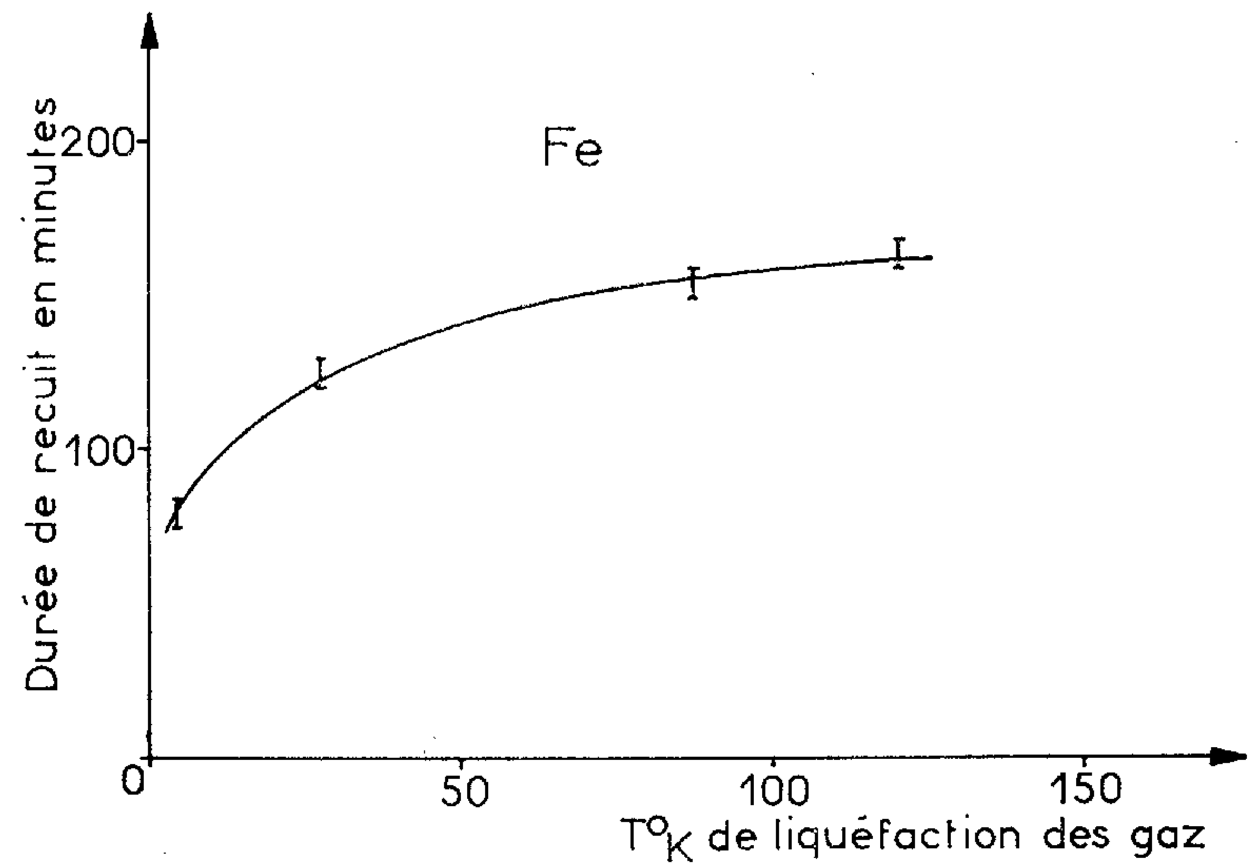

200
100
0
50
100
150
Durée de recuit en minutes
Fe
T°K de liquéfaction des gaz

Fig. 2.

La courbe a la même allure générale que les courbes obtenues précédemment.

L'examen de ces courbes nous conduit aux conclusions suivantes :

1° pour atteindre un degré de recristallisation donné, la durée de recuit est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz, donc du degré d'adsorption.

Lors d'études antérieures sur l'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation de l'argent (1) et du zinc (2) les métaux titraient respectivement 99,9 et 99,1 % et les courbes étaient semblables à celles obtenues dans le cas du cuivre et du fer très purs;

2° le degré de pureté du métal ne semble donc pas influencer l'amplitude du phénomène observé.

Ces travaux confirment nos résultats antérieurs sur la recristallisation superficielle des métaux; ils mettent en évidence l'effet perturbateur de l'adsorption des gaz (par forces de Van der Waals), effet qui se traduit par une variation de stabilité du réseau cristallin superficiel du solide (3)

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) J. Kleine et H. Forestier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 499.

(2) M. Fritz, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1769.

(3) H. Forestier et P. Kiehl, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 47; H. Forestier et J. Maurer, *Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids*, Gothenburg, 1952; H. Forestier et coll., *Bull. Soc. Chim. Belge*, 67, 1958, p. 528-547, n° 13.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de quelques alcools acétyléniques aliphatiques.* Note (*) de Mme **Paule Castan** et M. **Jean-François Labarre**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de l'étude magnétooptique de composés aliphatiques polyfonctionnels non saturés ([1]), nous nous sommes proposés de déterminer le pouvoir rotatoire magnétique de quelques alcools acétyléniques.

Nous avons donc préparé et examiné une douzaine de ces composés, ceux qui figurent dans le tableau I.

Préparations. — *Méthyl*-4 *pentyne*-1 *ol*-4 (no 2) *et heptadiyne*-1.6 *ol*-4 (no 11). — Ces dérivés ont été obtenus selon la technique de Gaudemar ([2]), au sein du tétrahydrofurane anhydre, par action de la méthyléthylcétone (no 2) ou du formiate d'éthyle (no 11) sur le bromure de propargylaluminium.

*Heptyne*-1 *ol*-4 (no 3). — Produit de l'action du butanal sur le bromure de propargylmagnésium, au sein de l'éther anhydre ([2]).

*Heptyne*-2 *diol*-1.4 (no 4). — Cet alcool a été préparé par action du butanal sur le dérivé magnésien de l'alcool propargylique ([3]).

*Diméthyl*-2.5 *hexyne*-3 *diol*-2.5 (no5) *et diméthyl*-3.6 *octyne*-4 *diol*-3.6 (no 6). — Ces glycols ont été obtenus par action de l'acétone (no 5) ou de la méthyléthylcétone (no 6) sur le dérivé dimagnésien mixte de l'acétylène ([4]).

*Méthyl*-3 *nonyne*-4 *ol*-3 (no 7), *décyne*-5 *ol*-4 (no 8) *dodécyne*-7 *ol*-6 (no 9) *et tétradécyne*-9 *ol*-8 (no 10). — Ces composés ont été préparés par action de la méthyléthylcétone (no 7), du butanal (no 8), de l'hexanal (no 9) ou de l'octanal (no 10) sur le dérivé magnésien mixte de l'hexyne-1 au sein du tétrahydrofurane anhydre ([5]).

| No. | Formule. | Rdt (%). | É (°C/mm). | $d_4^{20}$. | $n_D^{20}$. | $[\rho]_M$ mes. | $[\rho]_M$ calc. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | $CH_2OH-C\equiv CH$ | - | $114,5_{760}$ | 0,9715 | 1,4307 | 315 | 316 |
| 2. | $(CH_3)(CH_3)>COH-CH_2-C\equiv CH$ | 60 | $55_{60}$ | 0,8813 | 1,4372 | 559 | 558 |
| 3. | $C_3H_7-CHOH-CH_2-C\equiv CH$ | 40 | $67_{17}$ | 0,8865 | 1,4443 | 607 | 608 |
| 4. | $C_3H_7-CHOH-C\equiv C-CH_2OH$ | 79 | $143_1$ | 1,0150 | 1,4758 | 620 | 624 |
| 5. | $(CH_3)(CH_3)>COH-C\equiv C-COH<(CH_3)(CH_3)$ | 34 | $101_{10}$ | 0,9469 | 1,4545 | 728 | 729 |
| 6. | $(CH_3)(C_2H_5)>COH-C\equiv C-COH<(CH_3)(C_2H_5)$ | 37 | $120_{12}$ | 0,9510 | 1,4614 | 877 | 875 |
| 7. | $C_4H_9-C\equiv C-COH<(CH_3)(C_2H_5)$ | 71 | $97_{20}$ | 0,8402 | 1,4469 | 839 | 843 |
| 8. | $C_4H_9-C\equiv C-CHOH-C_3H_7$ | 85 | $99_{12}$ | 0,8862 | 1,4509 | 827 | 827 |
| 9. | $C_4H_9-C\equiv C-CHOH-C_5H_{11}$ | 83 | $135_{21}$ | 0,8548 | 1,4518 | 972 | 973 |
| 10. | $C_4H_9-C\equiv C-CHOH-C_7H_{15}$ | 87 | $158_{13}$ | 0,8537 | 1,4566 | 1121 | 1119 |
| 11. | $CH\equiv C-CH_2-CHOH-CH_2-C\equiv CH$ | 63 | $81\text{-}82_{30}$ | 0,9672 | 1,4709 | 656 | 654 |

Les composés nos 9 et 10 n'avaient fait, à notre connaissance, l'objet d'aucun travail antérieur : aussi nous paraît-il bon de donner ici les résultats des analyses qui ont été effectuées sur ces deux produits :

*Composé* n° 9 : $C_{12}H_{22}O$, calculé %, C 79,05; H 12,16; trouvé %, C 79,00; H 12,07.

*Composé* n° 10 : $C_{14}H_{26}O$, calculé % C 79,93; H 12,46; trouvé %, C 79,88; H 12,49.

DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. — Nous avons rassemblé dans le tableau I les constantes physiques de nos composés (É; $d_4^{20}$; $n_D^{20}$) qui se sont avérées dans tous les cas en bon accord avec les déterminations les plus récentes de la littérature (6) à (12).

Nos mesures magnéooptiques ont été effectuées pour la radiation jaune du mercure, soit $\lambda = 0{,}578\ \mu$; les rotations moléculaires et les rotations de liaisons que nous indiquerons sont exprimées en millionièmes de radian ($\mu$r) et sont rapportées à la constante de Verdet de l'eau considérée comme égale à 4,482 $\mu$r pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$ à $t = 20°$ (13).

Dans le tableau I, nous avons rapproché de la rotation magnétique moléculaire expérimentale la valeur théorique que nous pouvons lui attribuer en utilisant les modules de liaisons suivants pris dans la systématique proposée par Gallais, Voigt et Labarre (14), (15) :

$$\rho\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) = 18{,}5_0, \qquad \rho\left(\frac{C}{4} - H\right) = 27{,}2_5;$$

$$\Delta(\equiv) : 155;$$

$$\rho\left(\frac{C}{4} - OH\right) \text{ en position } \alpha \text{ par rapport à un } CH_3 = 49{,}0,$$

$$\rho\left(\frac{C}{4} - OH\right) \text{ en toute autre position} = 42{,}5,$$

Greffe d'un groupement méthyle $= +16$,

» » $R \neq CH_3 = +8$.

On peut immédiatement constater que l'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est très bon; il s'avère même meilleur qu'on n'aurait été en droit de l'espérer *a priori*, compte tenu de la précision des mesures et du fait que les modules de liaisons utilisés ne sont connus au mieux qu'à $\pm 1\ \mu$r.

*En conclusion*, on vérifie donc que la coexistence d'une ou plusieurs fonctions alcool avec une ou plusieurs triples liaisons n'entraîne aucune particularité du point de vue de l'effet Faraday; nous retrouvons d'ailleurs ici un fait déjà observé dans le cas de divers composés polyfonctionnels non saturés en série aliphatique (1).

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 675.

(2) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 161.

(3) M. JULIA et J. M. SURZUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1620.

(4) P. CADIOT, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 217.
(5) J. H. WOTIZ, C. A. HOLLINGSWORTH et R. DESSY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 103.
(6) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, 1956.
(7) M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 64.
(8) H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1447.
(9) T. H. MANNINEN, A. E. LINDROOS et R. L. WILLIAMS, U. S. P. 2.956.091, 1960.
(10) N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, p. 416.
(11) K. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2862.
(12) K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES et B. C. I. WEEDON, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 45.
(13) R. DE MALLEMAN, P. GABIANO et F. SUHNER, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 837.
(14) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.
(15) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 2157.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse.*)

COUCHES MINCES. — *Interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur les lames minces de bismuth.* Note (*) de MM. **Jean Le Bas** et **René Guérinot**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Utilisons un modèle à deux bandes de forme standard, avec des surfaces d'énergie sphériques, admettons qu'il n'y a aucune action entre bandes et que les temps de relaxation sont isotropes et indépendants l'un de l'autre. Pour rendre compte des effets de dimensions appliquons la théorie de Sondheimer à chaque bande et considérons les effets comme additifs.

Dans le métal massif la conductivité, le coefficient de Hall isotherme et la magnétorésistance transversale ont pour expressions :

$$\sigma_1 = \frac{(\sigma_1+\sigma_2)^2 + [\sigma_1\sigma_2(\mathrm{R}_1+\mathrm{R}_2)]^2\mathrm{B}^2}{\sigma_1(1+\mathrm{R}_2^2\sigma_2^2\mathrm{B}^2)+\sigma_2(1+\mathrm{R}_1^2\sigma_1^2\mathrm{B}^2)}, \tag{1}$$

$$\mathrm{R}_\mathrm{H} = \frac{\sigma_1^2\mathrm{R}_1+\sigma_2^2\mathrm{R}_2+\sigma_1^2\sigma_2^2\mathrm{R}_1\mathrm{R}_2(\mathrm{R}_1+\mathrm{R}_2)\mathrm{B}^2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2+\sigma_1^2\sigma_2^2(\mathrm{R}_1+\mathrm{R}_2)^2\mathrm{B}^2}, \tag{2}$$

$$\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2(\mathrm{R}_1\sigma_1-\mathrm{R}_2\sigma_2)^2\mathrm{B}^2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2+[\sigma_1\sigma_2(\mathrm{R}_1+\mathrm{R}_2)]^2\mathrm{B}^2} \tag{3}$$

$\sigma_1$, conductivité de la bande d'électrons; $\sigma_2$, conductivité de la bande de lacunes; $\mathrm{R}_1$, coefficient de Hall de la bande d'électrons; $\mathrm{R}_2$, coefficient de Hall de la bande de lacunes; $\rho_0$ et $\rho_\perp$, résistivités initiale et en champ perpendiculaire.

L'application de la théorie de Sondheimer à chaque bande donne

$$\sigma_{10} = \sigma_1\,\mathcal{R}\left[\frac{\Phi(s_1)}{\alpha_1}\right], \tag{4}$$

$$\sigma_{20} = \sigma_2\,\mathcal{R}\left[\frac{\Phi(s_2)}{\alpha_2}\right], \tag{5}$$

$$\mathrm{R}_1 = \mathrm{R}_{10}\,\mathcal{J}\left[\frac{\Phi(s_1)}{\beta_1}\right], \tag{6}$$

$$\mathrm{R}_{21} = \mathrm{R}_{20}\,\mathcal{J}\left[\frac{\Phi(s_2)}{\beta_2}\right], \tag{7}$$

$\sigma_{10}$, $\mathrm{R}_{10}$, conductivité et coefficient de Hall dans le métal massif bande $l$ avec

$$\frac{1}{\Phi(s)} = \frac{1}{s} + \frac{3(1-p)}{2s^2}\int_1^\infty\left(\frac{1}{t^3}-\frac{1}{t^5}\right)\frac{1-e^{-st}}{1-p\,e^{-st}}\,dt \tag{8}$$

et $\mathcal{R}[\ \ ]$, partie réelle; $\mathcal{J}[\ \ ]$, partie imaginaire; $s_1 = \alpha_1 + i\beta_1$; $a$, épaisseur de la lame; $l_1$, libre parcours moyen bande 1, $\alpha_1 = a/l_1$, $\beta_1 = a/r_1 = a(e\mathrm{B}/m_1^* v_1)$, ($r_1$, rayon de courbure des trajectoires bande 1; $m_1^*$, masse effective; $v_1$, vitesse bande 1).

1. Détermination des constantes a partir des résultats expérimentaux dans les faibles champs. — Si $l_1$ et $l_2$ sont connus, les courbes de Fuchs donnent $\sigma_{10}/\sigma_1 = \lambda_1$, $\sigma_{20}/\sigma_2 = \lambda_2$, les courbes de Sondheimer donnent pour une diffusion nulle ($p = 0$) $R_1/R_{10} = \omega_1$, $R_2/R_{20} = \omega_2$ et (2) s'écrit

$$R_H = \frac{\frac{\omega_1}{\lambda_1^2}\sigma_{10}^2 R_{10} + \frac{\omega_2}{\lambda_2^2}\sigma_{20}^2 R_{20}}{\left(\frac{1}{\lambda_1}\sigma_{10} + \frac{1}{\lambda_2}\sigma_{20}\right)^2}, \tag{9}$$

$\sigma_{10}$, $\sigma_{20}$, $R_{10}$, $R_{20}$ se calculent à partir de (9) pour trois valeurs expérimentales de $R_H$ ([4]) en tenant compte de

$$\sigma_0 = \sigma_{10} + \sigma_{20}, \tag{10}$$

($\sigma_0$, conductivité du métal massif).

L'étude systématique de la courbe $R_H = f(a, l_1, l_2)$ obtenue conduit aux valeurs probables $l_1 = 1.4.10^{-6}$ m et $l_2 = 0.47.10^{-6}$ m, $\sigma_0$ mesuré vaut $6{,}67.10^5\,\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$ et l'on déduit : $\sigma_{10} = 0{,}408.10^6\,\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$, $R_{10} = 1{,}356.10^{-6}\,\text{m}^3/\text{c}$, $\sigma_{20} = 0{,}259.10^6\,\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$, $R_{20} = 1{,}805.10^{-6}\,\text{m}^3/\text{c}$.

En prenant 9,8 pour densité et 209 pour masse atomique, les expressions $R_{10} = -1/n_1 e$ et $R_{20} = 1/n_2 e$ donnent $\nu_1 = 1{,}6.10^{-4}$ électron libre par atome, $\nu_2 = 1{,}35.10^{-4}$ lacune par atome.

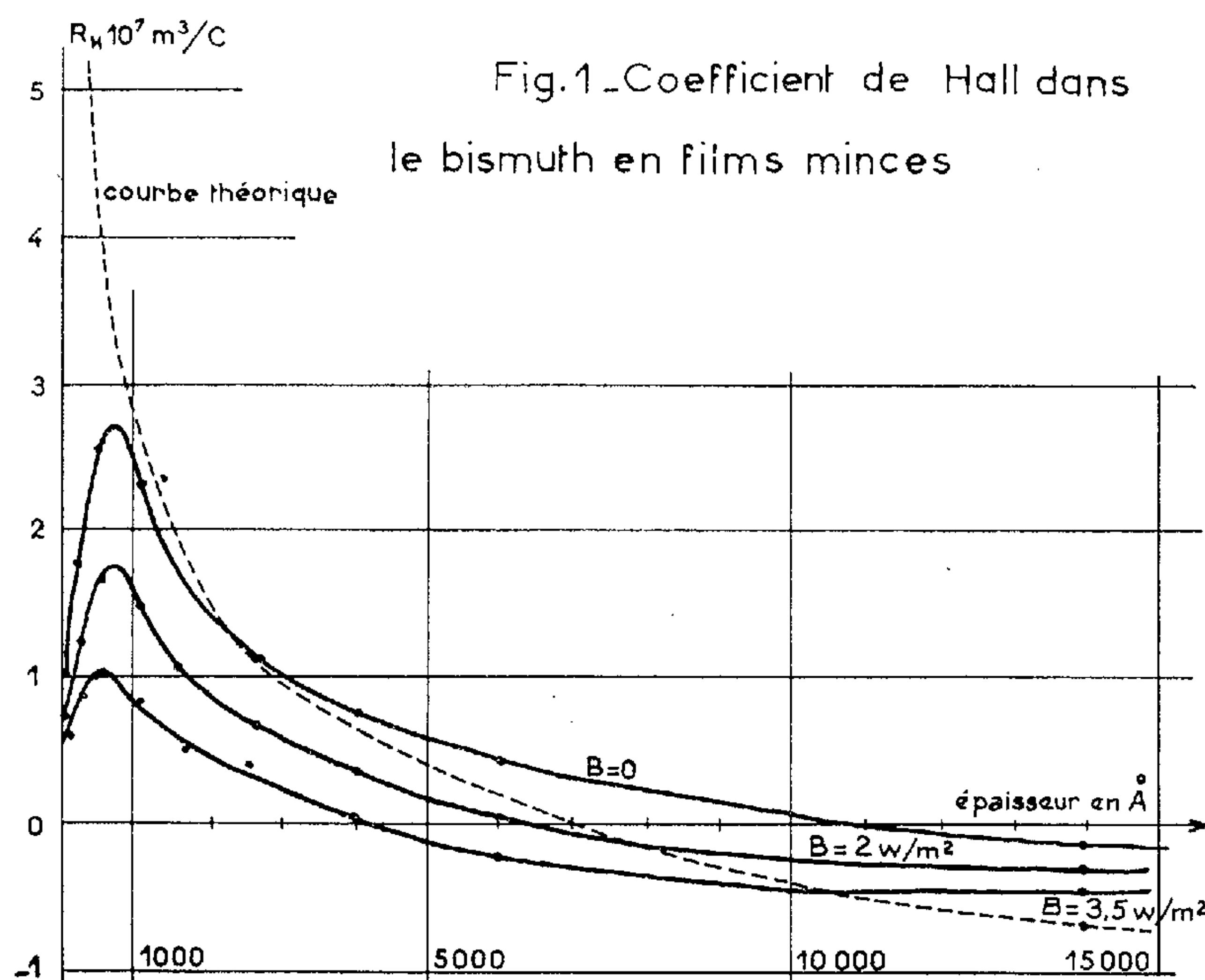



Fig. 1 – Coefficient de Hall dans le bismuth en films minces

2. Comparaison avec les résultats expérimentaux. — 2.1. *Effet Hall dans les faibles champs.* — $R_H$ est calculé en fonction de l'épaisseur à l'aide de (9). Les résultats obtenus sont représentés par la courbe en trait interrompu de la figure 1. Les résultats expérimentaux sont en trait continu.

Pour les fortes épaisseurs, la courbe théorique tend vers la valeur $R_{H0}$ du métal massif calculée d'après (9) $R_{H0} = -2{,}35.10^{-7}$ m³/c. La courbe expérimentale tend vers $R_{H0} = -0{,}5.10^{-7}$ m³/c.

2.1. *Magnétorésistance transversale dans les faibles champs.* — Dans les faibles champs la formule (3) peut s'écrire

$$\frac{\Delta\rho_{\perp}}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2(R_1\sigma_1 - R_2\sigma_2)^2B^2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2} = AB^2. \qquad (11)$$

Elle permet de calculer A en fonction de l'épaisseur (*fig.* 2). Pour les fortes épaisseurs, la courbe théorique tend vers la valeur calculée d'après (11) A = 0,234. La courbe expérimentale tend vers A = 0,125 Wb⁻².m⁴.

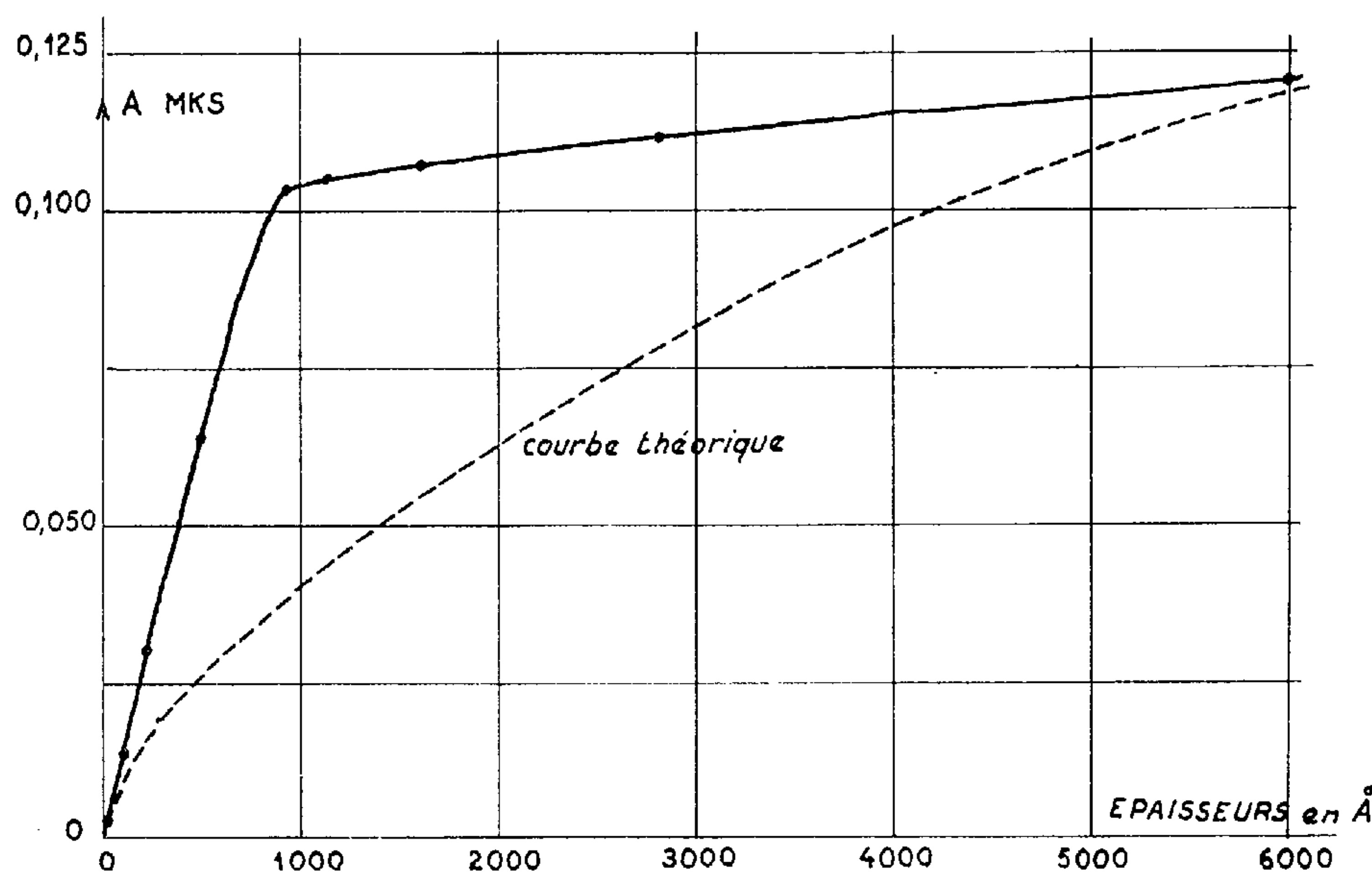



Fig 2 . Coefficient de magnétorésistance dans le bismuth en films minces

Conclusion. — L'ordre de grandeur des résultats trouvés concorde assez bien avec ceux publiés pour le métal massif. On trouve $l_1 = 1{,}4.10^{-6}$ m et $l_2 = 0{,}47.10^{-6}$ m et Jan donne $l_1 = 10^{-6}$ m. On trouve $R_{H0} = -2{,}35.10^{-7}$ et les valeurs expérimentales connues pour le bismuth massif polycristallin sont $-6{,}4.10^{-7}$ (Mott et Jones) et $-5{,}85.10^{-7}$ m³/c (Wilson). On trouve A = 0,234. alors que Tanabé donne pour le bismuth massif polycristallin A = 0,125.Wb⁻² m⁴. Enfin Heine et d'autres auteurs ont montré que $\nu_1$ et $\nu_2$ étaient tous deux de l'ordre de $10^{-4}$.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) Jan, *Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects in Metals*, New-York, 1957.
(2) E. H. Sondheimer, *The Mean Free Path of Electrons in Metals*, London, 1952.
(3) V. Heine, *The Band Structure of Bismuth*, Cambridge, 1956.
(4) P. Huet, (*Thèse*, Caen, 1961).

(*Laboratoire de Physique des Couches minces, Rouen, Mont-Saint-Aignan.*)

COUCHES MINCES. — *Sur un phénomène de résonance se produisant dans les couches minces d'argent.* Note (*) de M. **Georges Rasigni**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a tracé pour 12 couches très minces d'argent, les courbes qui donnent à une échelle arbitraire les variations de $2\nu\varkappa$ et de $\nu^2 - \varkappa^2 -$ Cte, en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée. Ces courbes sont semblables aux caractéristiques des résonateurs ayant une fréquence propre déterminée. On montre que les fréquences de résonance se déplacent régulièrement vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur de la couche augmente.

1. *Introduction.* — Dans un article récent P. Bousquet et P. Rouard [1] ont mis en lumière la contribution que peut apporter l'étude des phénomènes de résonance à l'explication des variations des constantes optiques des couches minces métalliques avec la longueur d'onde.

Nous nous sommes proposé d'étudier ces phénomènes de résonance sur des couches très minces d'argent, préparées par évaporation, et étudiées sous le vide même ayant servi à les obtenir.

3. *Préparation et Étude des lames.* — Pour la préparation et l'étude des couches, on se reportera aux récentes Communications [3] et [5].

Les six premières couches ($Z_1$ à $Z_6$) d'épaisseurs massiques respectives 0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2 et 2,4 mμ ont été étudiées à l'aide de 12 radiations.

Les six autres couches ($Z'_1$ à $Z'_6$), d'épaisseurs massiques respectives 1,3, 2,6, 3,9, 5,2, 6,5 et 7,8 mμ ont été étudiées à l'aide de 7 radiations.

3. *Résultats expérimentaux.* — Les figures 1 et 2 donnent les variations de T, R et R′ en fonction des longueurs d'onde de la radiation utilisée. On voit que, pour une même couche, T et R′ passent par un minimum et R passe par un maximum, pour une même valeur de la longueur d'onde. Ces extrémums se déplacent régulièrement vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur de la couche augmente.

La connaissance de R, R′ et T ne permet pas de déterminer les constantes optiques $\nu$ et $\varkappa$ car la relation de Wolter [4] est généralement vérifiée par des couches aussi minces. Cependant, si l'on désigne par $d$ l'épaisseur de la couche (grandeur qui est actuellement physiquement inaccessible), il est possible de déterminer $2\nu\varkappa d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a) d$ avec une précision suffisante.

Dans ces formules $\varepsilon_a$, qui est égal à $1/2\,(1 + n^2)$ où $n$ est l'indice du quartz, définit la constante diélectrique moyenne dans laquelle baignent les cristallites [David [2]]. La connaissance de $2\nu\varkappa d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a) d$ permet de tracer les courbes donnant $2\nu\varkappa$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)$ en fonction de $\lambda$ à une échelle arbitraire.

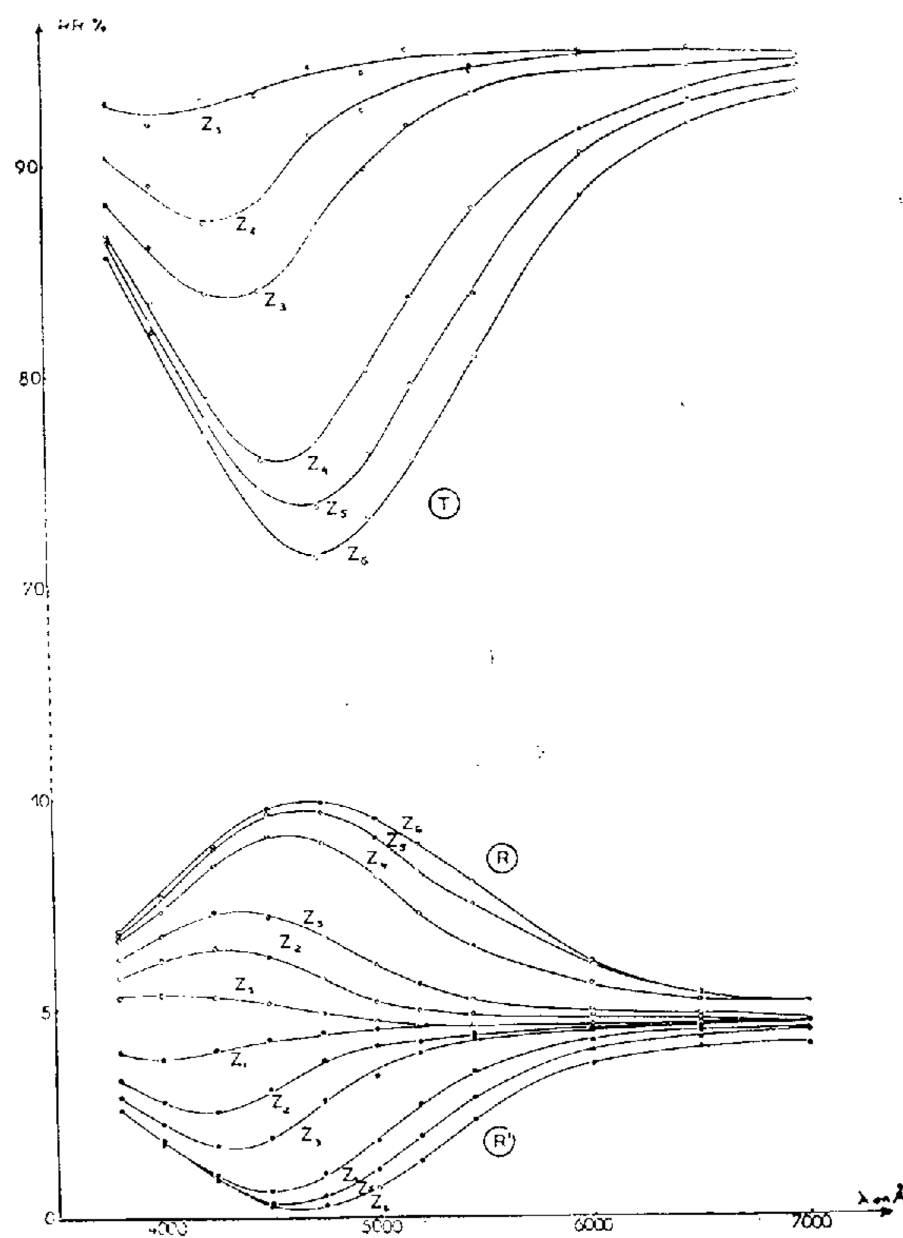



Fig. 1.

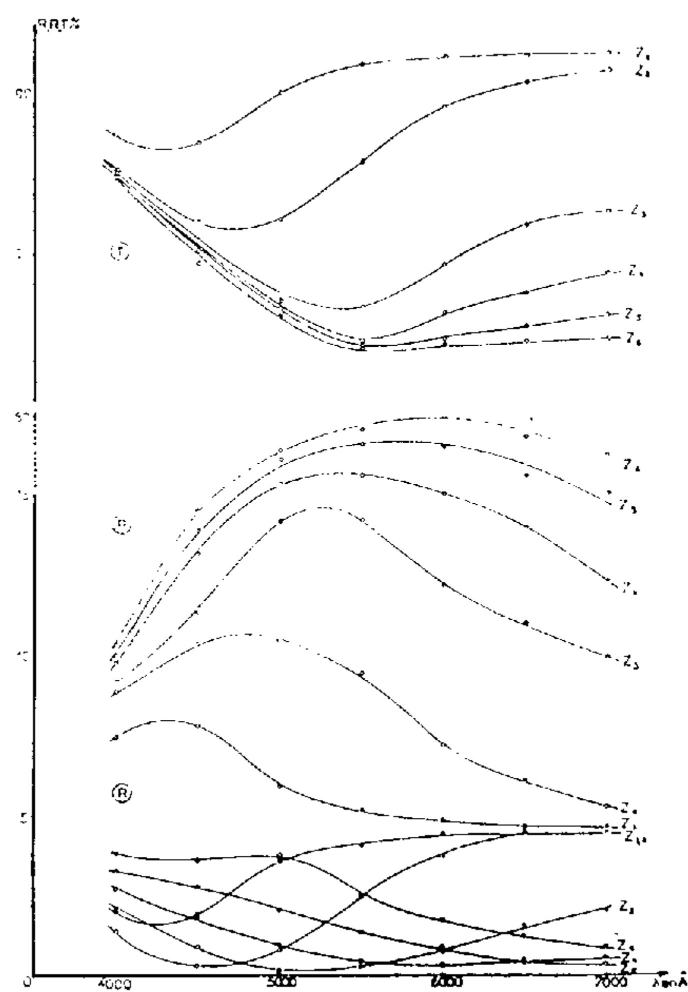



Fig. 2.

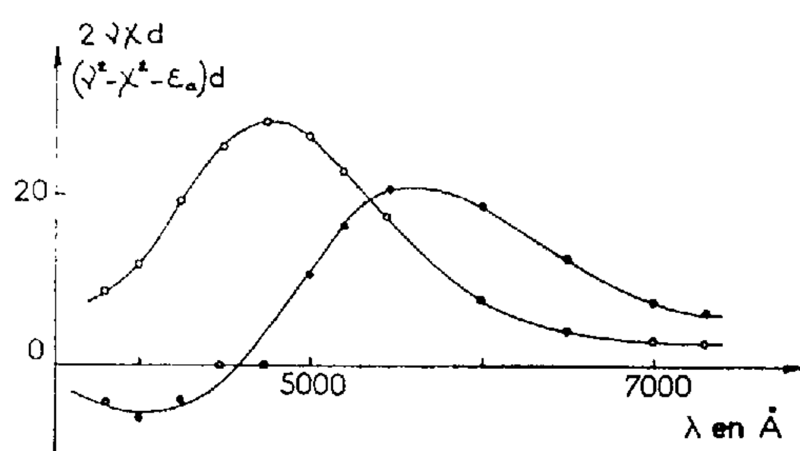



Fig. 3.

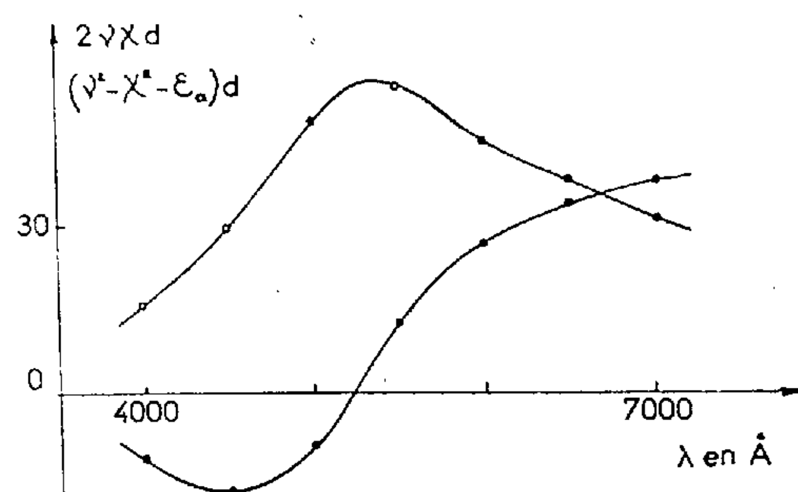



Fig. 4.

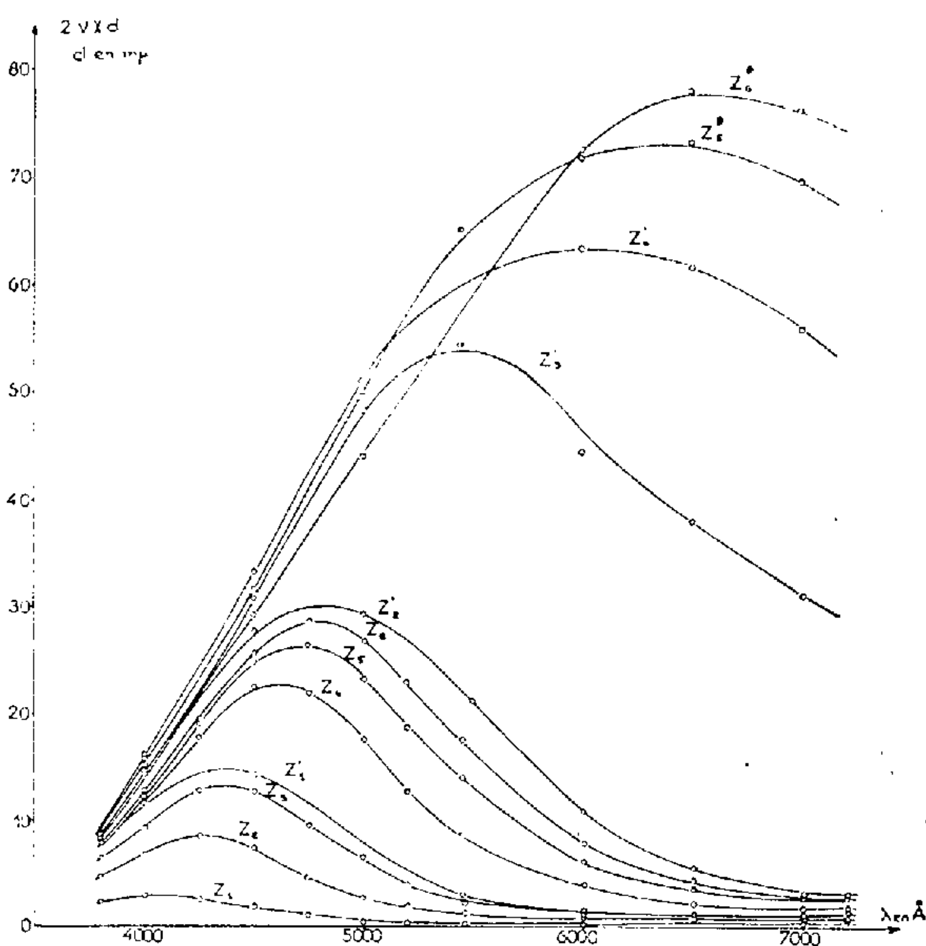



Fig. 5.

Fig. 1. — Épaisseurs massiques comprises entre 0,4 et 2,4 mμ.
Fig. 2. — Épaisseurs massiques comprises entre 2,3 et 7,8 mμ.
Fig. 3. — $d = 2{,}4$ mμ. Fig. 4. — $d = 3{,}9$ mμ.
Fig. 5. — ○ $\nu 2 \varkappa d$, ● $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a)\, d$.

On dispose à cet effet de deux méthodes : celle des trois cercles de David ([2]) que nous avons utilisée pour l'étude des lames très minces de fer ([3]), et *les formules de Wolter* ([4]),

$$(1)\qquad 2\nu\varkappa\, d = \frac{\lambda}{2\pi}\,\frac{n}{n-1}\,\frac{R-R'}{T} = \frac{\lambda}{2\pi}\, n\,\frac{1-T-R}{T}\;\frac{\lambda}{2\pi}\,\frac{1-T-R'}{T},$$

$$(2)\qquad \left[\nu^2-\varkappa^2-\frac{1}{2}(1+n^2)\right] d = (\nu^2-\lambda^2-\varepsilon_a)\, d$$

$$= \pm\frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{2n\frac{R+R'}{T}-(n-1)^2-\left(\frac{4\pi\nu\varkappa\, d}{\lambda}\right)^2+\frac{\pi^2 d^2}{\lambda^2}(1-n^2)}.$$

Deux difficultés apparaissent pour le calcul de (2) :

1° La valeur du terme $d^2/\lambda^2$. Pour les couches très minces ($d_m < 5$ m$\mu$) ce terme peut être négligé. Pour les autres, on peut se contenter d'une valeur approchée.

2° Le signe du radical : La valeur de l'indice de réfraction plus faible au voisinage de la bande de transparence que du côté des grandes longueurs d'onde, et le fait que $(\nu^2-\varkappa^2-\varepsilon_a)\, d$ s'annule pour la longueur d'onde pour laquelle le produit $2\,\nu\varkappa\, d$ présente un maximum, nous ont permis de lever cette ambiguïté et de tracer les courbes sans difficulté.

Les figures 3 et 4 montrent les variations de $2\,\nu\varkappa\, d$ et $(\nu^2-\varkappa^2-\varepsilon_a)\, d$ en fonction de la longueur d'onde, pour deux couches seulement (les autres résultats seront publiés ultérieurement). L'analogie de ces courbes avec la caractéristique d'un résonateur de fréquence propre déterminée est remarquable.

Le fait le plus important est que la fréquence de résonance se déplace régulièrement vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

La figure 5 montre que les extrémums de $2\,\nu\varkappa\, d$, relatifs aux 12 couches étudiées, se trouvent approximativement sur une droite qui coupe l'axe des $\lambda$ en un point très voisin de $\lambda_0 = 4\,000$ Å.

*Conclusion.* — Les courbes expérimentales que nous avons déterminées mettent en évidence de façon probante l'analogie entre l'allure des courbes $2\,\nu\varkappa\, d$ et $(\nu^2-\varkappa^2-\varepsilon_a)\, d$ et la caractéristique d'un résonateur de fréquence propre déterminée. Dans un prochain article, nous donnerons les résultats complets relatifs à cette étude, et nous montrerons le déplacement très net de la longueur d'onde de résonance vers les radiations de grande longueur d'onde pour des couches étudiées à l'air.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) P. Bousquet et P. Rouard, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 873.

([2]) E. David, *Z. Physik*, 114, 1939, p. 389.

([3]) G. Rasigni et R. Rivoira, *Revue d'Optique*, 40, 1961, p. 7.

([4]) H. Wolter, *Z. Physik*, 105, 1937, p. 269.

([5]) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3794.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'ester butylbromomalonique avec le salicylamide.* Note (*) de MM. **Jacques Gilbert** et **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude des produits de condensation de l'ester butylbromomalonique avec le salicylamide sodé.

La condensation du salicylamide, sodé par l'éthylate de sodium, avec l'ester butylbromomalonique a été effectuée en solution dans l'éthanol, maintenue au reflux pendant une vingtaine d'heures. Elle nous a permis d'isoler, au cours de nos essais, quatre produits solides fondant respectivement à 88° (I), 127° (II), 147° (III) et 117° (IV). Les trois premiers sont des produits définis, le quatrième (117°) un mélange de (II) et de (III).

Étude de (I). — C'est l'ester [*o*-carbamoylphénoxy]-butylmalonique, c'est-à-dire le produit normal de la réaction que nous n'avons d'ailleurs pu malheureusement isoler que dans quelques-uns de nos essais (Rdt 6 %).

*Action de l'ammoniac.* — Le passage d'un courant de gaz ammoniac dans sa suspension alcoolique ne modifie pas sa constitution, ce qui peut être attribué à la résistance connue des esters maloniques disubstitués à l'action de l'ammoniac [1].

Étude de (II). — Il est constitué par l'imide cyclique de l'[*o*-carboxyphénoxy]-butylmalonate monoéthylique résultant de l'élimination dans la molécule de (I), d'une molécule d'alcool éthylique entre l'un des groupements esters maloniques et un atome d'hydrogène du groupement amide.

*Action de l'ammoniac.* — Le passage d'un courant d'ammoniac dans sa suspension alcoolique détermine une solubilisation progressive. Par concentration de la solution, on isole l'amide de l'[*o*-carbamoylphénoxy]-butylmalonate monoéthylique (F 154°) (II*a*) :

A titre de caractérisation de la fonction amide de (II*a*), on a préparé par réaction avec le xanthydrol, un dérivé monoxanthydrique fusible à 227°.

L'ammoniaque, à la température ordinaire et après plusieurs heures de contact, conduit au même amide.

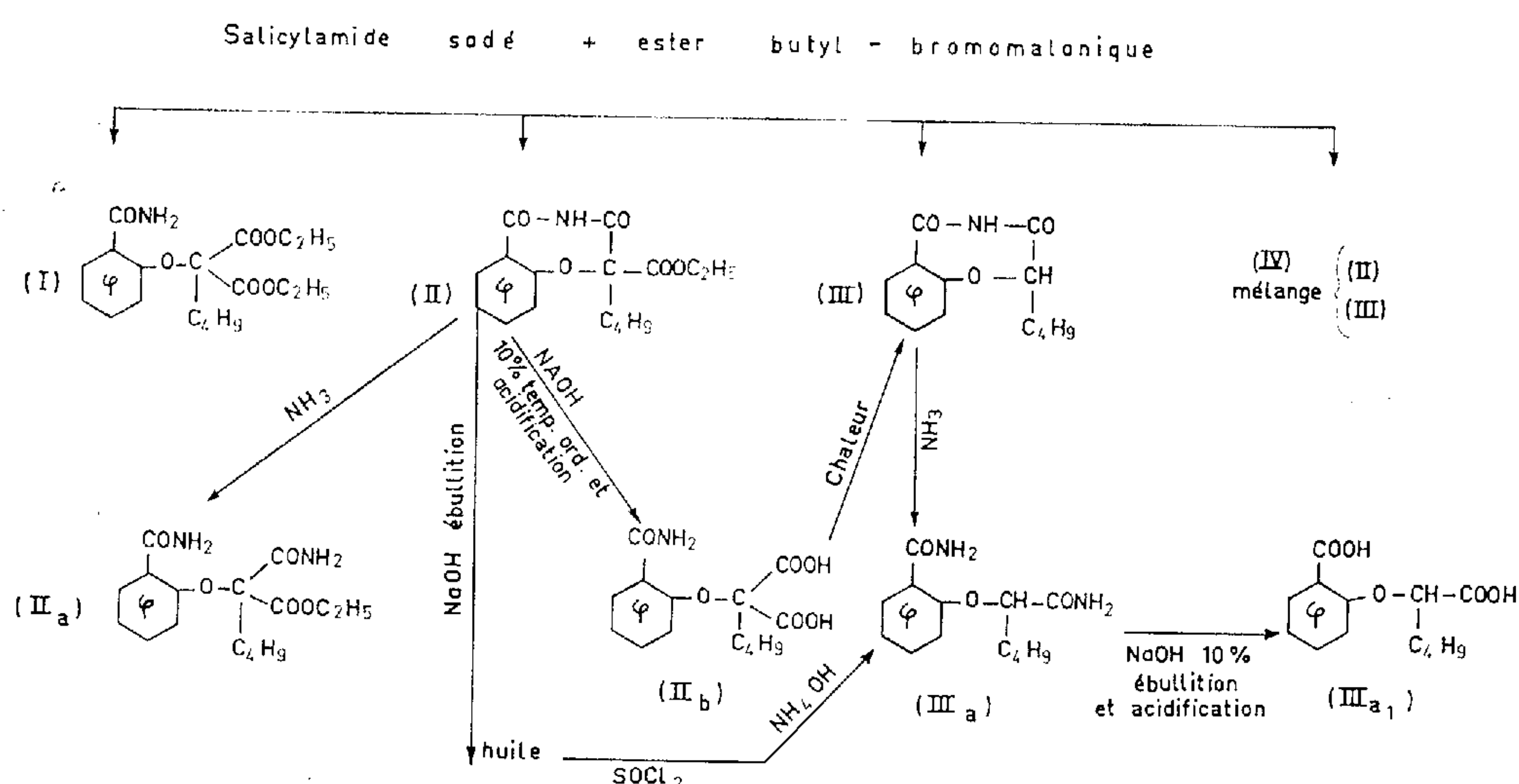
On observe ainsi que l'action de $NH_3$, gazeux ou en solution, ouvre l'hétérocycle au niveau du carbonyle amidique éloigné du noyau, sans agir sur le groupement carboxéthyle de l'ester malonique.

*Action de la soude à* 10 % (sur II). — *a. A la température ordinaire.* — Après acidification, on isole un solide fondant à 92° (benzène) qu'on identifie à l'acide [*o*-carbamoylphénoxy]-butylmalonique (II*b*). Cet acide, chauffé sur un bain d'huile jusqu'à 130°, commence à fondre, puis libère du gaz carbonique et finalement se transforme en un solide fondant à 147° (éthanol). Le solide ainsi isolé est identique au composé (III) (147°) extrait du produit brut de la condensation entre salicylamide et ester butylbromo-

malonique. Il est l'imide cyclique de l'acide α-[*o*-carbamoylphénoxy]-α-butylacétique.

Le chauffage de (II *b*) a donc pour effet, d'une part de décarboxyler, d'autre part d'éliminer une molécule d'eau entre le groupement carboxylique restant et le groupement amide.

*b. Au bain-marie pendant plusieurs heures.* — On observe un dégagement d'ammoniac. Après acidification de la solution alcaline, il se sépare une huile qui, extraite par l'éther puis libérée par concentration, est chauffée au bain-marie avec un excès de chlorure de thionyle. La solution refroidie est versée dans l'ammoniaque concentrée. Le solide qui se précipite est l'amide (III *a*) de l'acide α-[*o*-carbamoylphénoxy]-α-butylacétique (F 170°).




Nous indiquons plus loin une autre préparation de ce composé à partir soit de (III), soit de (IV), par action de l'ammoniac.

*Action de la soude à* 10 % *sur* (III *a*). — Après chauffage à l'ébullition pendant 30 mn, puis refroidissement, on acidifie, ce qui a pour effet de libérer un solide fondant à 106° (benzène) et qui est l'acide α-[*o*-carboxyphénoxy]-α-butylacétique (III $a_1$).

*Action de l'acide chlorhydrique :*

— A la température ordinaire, concentré ou dilué à 50 % : sans action.

— A l'ébullition et dilué à 50 % : également sans action.

— En présence d'éthanol et à l'ébullition, une notable proportion demeure inattaquée (étude en cours).

Étude de (III). — Il a été identifié à l'imide cyclique de l'acide [*o*-carbamoylphénoxy]-butylacétique, ne différant de (II) que par la substitution d'un atome d'hydrogène au groupement carboxéthyle.

*Action de l'ammoniac.* — Le composé obtenu est l'amide (III*a*) de l'acide α-[*o*-carbamoylphénoxy]-α-butylacétique (F 170°), déjà décrit plus haut.

ÉTUDE DE (IV). — Ce solide étant difficile à purifier par recristallisation (éthanol dilué ou non, benzène), a été distillé sous pression réduite. Quatre fractions ont été isolées :

(1) $É_{20}$ 205-220° ; F 137°.
(2) $É_{17}$ 220-227-232°; F 115°.
(3) $É_{17}$ 232-245° ; F 123°.
(4) $É_{15}$ 245-248° ; F 126°.

Le produit solide provenant de la fraction (1) fond, après recristallisation dans l'éthanol, à 147° et est identique au composé (III). Celui provenant de la fraction (4) est identique à (II).

Les deux fractions intermédiaires sont constituées par un mélange de ces deux composés.

*Action de l'ammoniac.* — Le passage d'un courant de gaz ammoniac dans la suspension alcoolique de (IV) a pour effet de donner naissance à deux composés, respectivement (II*a*) et (III*a*), déjà décrits plus haut, qu'on sépare par différence de solubilité dans le benzène chaud.

Le produit (IV) est donc constitué par un mélange en proportions sensiblement égales des composés (II) et (III).

Nous rassemblons dans le schéma ci-après l'essentiel de nos résultats.

(*) Séance du 22 janvier 1962.
(1) E. FISCHER et A. DILTHEY, *Ber.*, 35, 1902, p. 844.

*(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de réactifs nucléophiles sur l'hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne.* Note (*) de MM. **Jean Colonge, Gérard Descotes** et **Jean-Claude Soula**, présentée par M. Marcel Delépine

L'action des composés organomagnésiens et de la pipéridine sur l'hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne peut s'interpréter à l'aide des mécanismes suggérés pour les réactions analogues données par les aldéhydes α-halogénés.

L'hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne (I), obtenu par addition d'acide hypochloreux sur le dihydropyranne, peut aussi fonctionner sous la forme tautomère (II) qui est un aldéhyde α-chloré.

Vis-à-vis des réactifs nucléophiles, il doit donc réagir selon l'un des mécanismes proposés par Kirrmann ([1]) et, avec une base $B^-$, conduire au carbanion (III); celui-ci peut ensuite évoluer en un époxyde (IV) susceptible de donner une cétone (V) capable de réagir sur un excès de base $B^-$.

Nous avons examiné l'action des composés organomagnésiens et de la pipéridine.

Avec les réactifs de Grignard ($R—CH_2MgX$), on constate la formation d'alcools primaires éthyléniques [mélanges des deux isomères (VI) et (VII),] car il doit se former intermédiairement, comme l'a indiqué Krattiger ([2]) avec d'autres aldhéhydes α-halogénés, la cétone (VIII) que nous avons pu isoler quand on utilise le bromure de phénylmagnésium. La cétone (VIII) réagit ensuite avec un excès de magnésien pour donner le δ-glycol (IX) qui se déshydrate en alcools éthyléniques (VI) et (VII).

Avec la pipéridine, on aboutit au N-méthylpipéridyl-2 dihydro-4.5 furanne (X) dont la formation peut s'expliquer par les phases intermédiaires (XI) et XII). Cette réaction, entraînant une diminution de l'ordre de l'hétérocycle, peut être rapprochée de celle de Gerecs et Egyed ([3]) concernant l'action de la phénylhydrazine sur (I) et fournissant la phénylhydrazone du furfural. Par hydrogénation catalytique de (X), on obtient le N-méthylpipéridinyl-2 tétrahydrofuranne (XIII) que nous avons synthétisé par action du chlorométhyl-2 tétrahydrofuranne sur la pipéridine; les constantes physiques et les spectres infrarouges sont identiques.

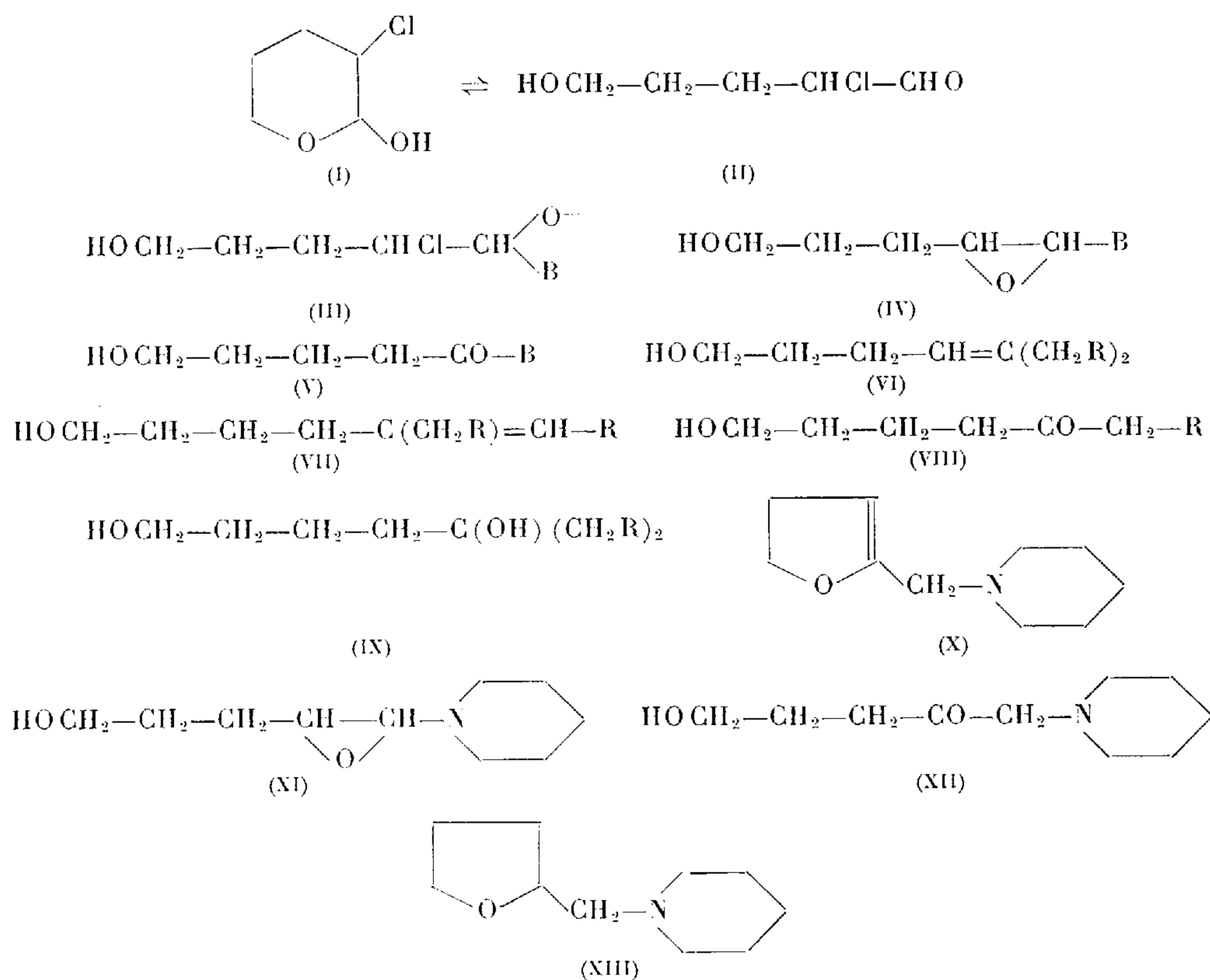
*Éthyl-5 heptène-4 (et 5) ol-1* $C_9H_{18}O$ (VI et VII, R = $CH_3$) : Liquide, $É_{16}$ 108°; $d_4^{25}$ 0,865; $n_D^{25}$ 1,4545.

*Éthyl-5 heptanol-1* $C_9H_{20}O$ : Obtenu par hydrogénation catalytique du mélange précédent; $É_{30}$ 109°; $d_4^{25}$ 0,848; $n_D^{25}$ 1,4350.

*Butyl-5 nonène-4 (et 5) ol-1* $C_{13}H_{26}O$ (VI et VII, R = $C_3H_7$) : Liquide, $É_{18}$ 143°; $d_4^{25}$ 0,865; $n_D^{25}$ 1,4575.

*Phényl-5 pentanol-1 one-5* $C_{11}H_{14}O_2$ : Liquide, $É_4$ 115°; $d_4^{25}$ 1,116; $n_D^{25}$ 1,5460.

*Diphényl-5.5 pentène-4 ol-1* $C_{17}H_{18}O$ : Liquide, $É_{0,2}$ 159°; $n_D^{25}$ 1,589; *ester p-nitrobenzoïque*, cristaux, F 64° (alcoool).




*Phényl-5 pentanediol-*1.5 $C_{11}H_{16}O_2$ : Obtenu par hydrogénation de la phényl-5 pentanol-1 one-5; liquide, $É_{0,1}$ 103°; $d_4^{25}$ 1,096; $n_D^{25}$ 1,5354.

*Méthylpipéridyl-*2 *dihydro-*4.5 *furanne* $C_{10}H_{17}ON$ (X) : Liquide, $É_{20}$ 115-118°; $d_4^{25}$ 0,988; $n_D^{25}$ 1,4890; *picrate*, cristaux, F 113° (alcool).

*Méthylpipéridyl-*2 *tétrahydrofuranne* $C_{10}H_{19}ON$ (XIII) : Liquide, $É_{20}$ 105-108°; $d_4^{25}$ 0,960; $n_D^{25}$ 1,4735; *picrate*, cristaux, F 139° (alcool).

(*) Séance du 22 janvier 1962.

[1] A. KIRRMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 657.

[2] A. KRATTIGER, *Bull. Soc. chim.*, 20, 1953, p. 222.

[3] A. GERECS et J. EGYED, *Acta Chim. Hung.*, 16, 1958, p. 363.

(*École Supérieure de Chimie industrielle*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

MINÉRALOGIE. — *L'élargissement des raies 00l de diffraction X de l'illite dans les formations sédimentaires. Application à la stratigraphie des environs d'Amélie-les-Bains (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de MM. **Aristidès Romero** et **Germain Sabatier**, présentée par M. Jean Wyart.

On mesure l'« épaisseur » *e* des cristaux d'illite à partir de l'élargissement des raies 002, *e* (002) et 005, *e* (005). Dans un graphique où chaque échantillon est représenté par un point de coordonnée *e* (002) et $r = e(005)/e(002)$, les points correspondant à des horizons différant par l'âge ou les conditions de formation, occupent des domaines différents. L'application de ce critère aux couches de base de la série de Coustouges-Lamanère (région d'Amélie-les-Bains) montre qu'il est peu probable qu'il s'agisse de Permo-Trias.

Les argiles des roches sédimentaires donnent souvent des diffractogrammes de rayons X aux raies larges. L'élargissement des raies (00*l*) est généralement provoqué par le petit nombre de feuillets régulièrement superposés qui participent à la diffraction, c'est-à-dire à la faible épaisseur des cristaux, épaisseur qu'on peut ainsi mesurer.

A l'occasion d'une étude générale des sédiments de la région d'Amélie-les-Bains (Pyrénées-Orientales), où l'illite est le minéral argileux dominant, nous avons étudié comment varie l'épaisseur des cristaux d'illite au sein de ces formations.

Les mesures ont été faites au diffractomètre sur des plaquettes orientées. La largeur des raies 00*l* de l'illite est comparée à la largeur de raies voisines, données par des cristaux de quartz de grande taille. On en déduit la largeur « vraie » des raies, corrigée de l'élargissement instrumental, par la formule de Warren ([1]). La taille des cristaux, ou plus exactement une valeur moyenne de la taille des cristaux, est finalement calculée par la formule de Scherrer ([2]).

Les mesures ont porté sur les raies 002 ($\theta = 10^{o}$ environ avec le rayonnement $K_{\alpha}$ Co employé) et 005 ($\theta = 26{,}5^{o}$ environ). En l'absence de toute erreur expérimentale les épaisseurs *e* (002) et *e* (005), calculées à partir des mesures faites sur les deux raies, devraient coïncider, et le rapport $r = e(005)/e(002)$ devrait être égal à l'unité. Il en diffère peu pour la plupart des échantillons, ce qui confirme que la cause principale de l'élargissement des raies est bien la petite taille des cristaux. Cependant *r* prend parfois des valeurs significativement supérieures à l'unité et l'on peut penser qu'intervient alors une autre cause d'élargissement des raies : l'irrégularité dans l'empilement des feuillets se traduisant par de légères fluctuations dans la période selon *c*. On sait ([3]) en effet que ces fluctuations produisent un élargissement des raies, nul pour $\theta = 0$ et croissant rapidement (comme $\mathrm{tg}\,\theta$) avec $\theta$.

Finalement il est commode de caractériser chaque échantillon par deux paramètres *e* (002), valeur approchée de l'épaisseur des cristaux, et *r*.

La figure 1 montre la valeur de ces paramètres pour l'illite contenue dans trois formations typiques de la région d'Amélie : le Permo-Trias détritique, le Permo-Trias avec imprégnation de calcaire et de dolomie, et le Crétacé marin. On voit qu'en dépit de variations considérables dans l'âge et les conditions de dépôt, les paramètres *e* (002) et *r* n'évoluent que dans des

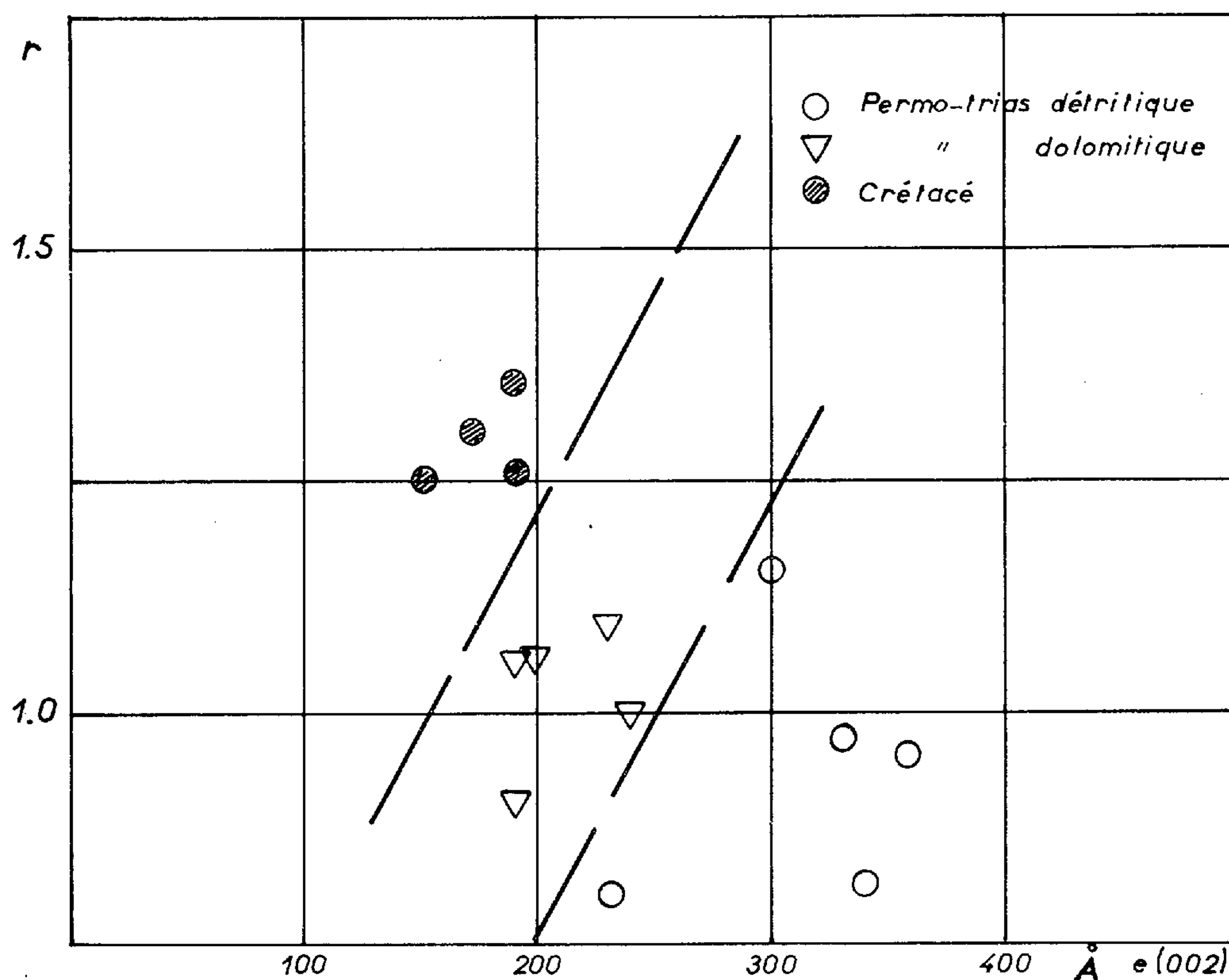



Fig. 1.

limites relativement étroites. Mais à l'intérieur de ces limites, les points représentatifs ne se disposent pas au hasard; on peut tracer des droites bornant, dans la figure, les domaines propres à chaque formation. Ces mesures peuvent donc servir de critère pour distinguer, à l'intérieur d'une série stratigraphique, des couches différentes par l'âge ou les conditions de sédimentation.

Nous en donnerons, pour terminer, un exemple toujours emprunté à la région d'Amélie.

Aux environs de Coustouges et au Sud de Lamanère, on trouve des assises formées de grès argileux, avec des bancs de grès massif et de conglomérats. Par leur allure sur le terrain et leur composition minéralogique, ces formations sont tout à fait comparables au Permo-Trias de la région.

On doit cependant noter l'absence d'imprégnations calcaires ou dolomitiques, fréquentes dans le Permo-Trias. Ces couches, qui sont azoïques, reposent sur le granite, et passent, sans discontinuité, au Garumnien (dano-monsien) lacustre typique. On a beaucoup discuté de l'âge de ces horizons (4) qui peuvent représenter soit le Permo-Trias, soit un faciès détritique du Garumnien.

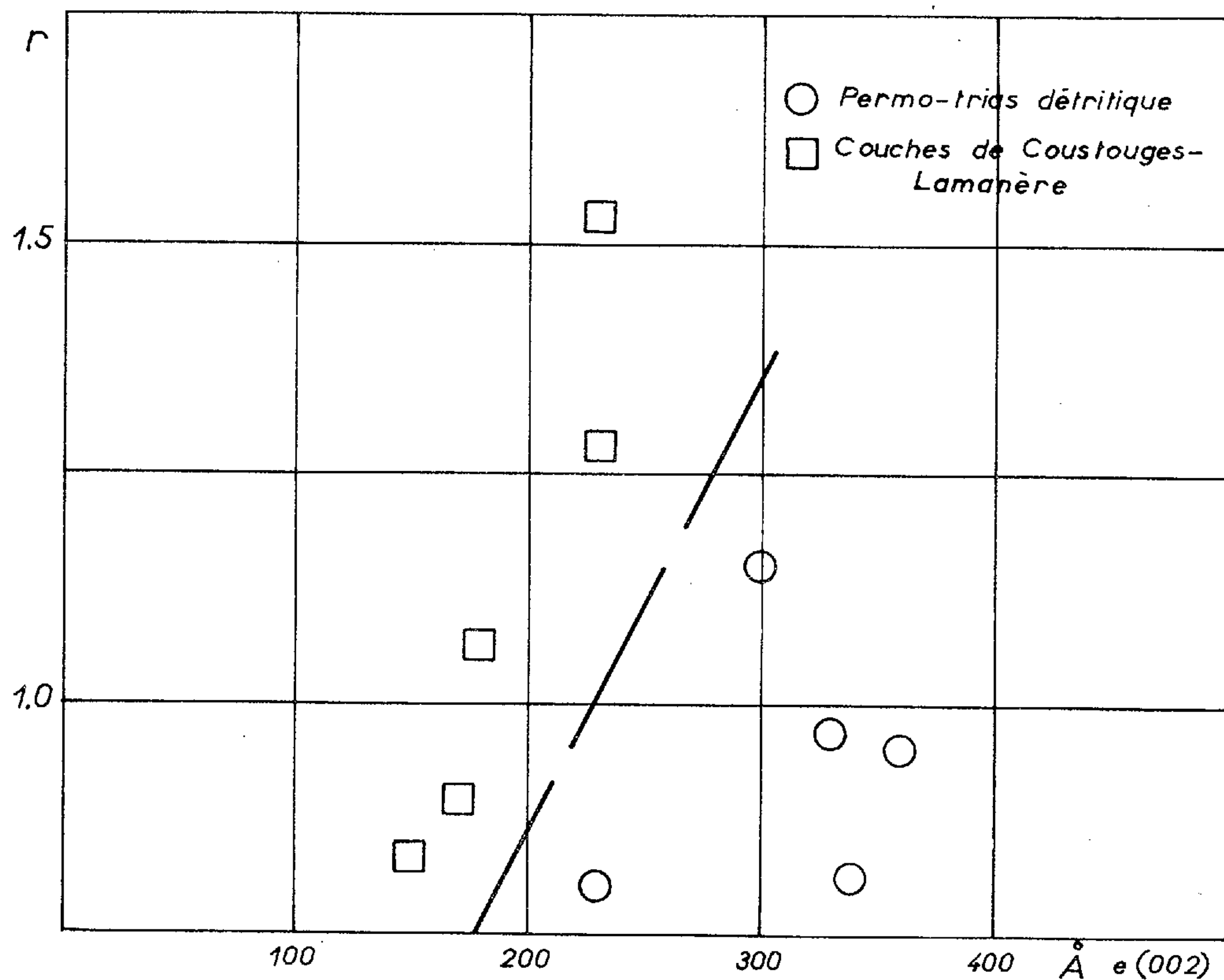



Fig. 2.

Nous avons mesuré $e$ (002) et $r$ pour l'illite contenue dans cinq échantillons de ces roches. La figure 2 permet de comparer les résultats de ces mesures à ceux obtenus pour le Permo-Trias. On voit que les points représentatifs se répartissent dans deux domaines parfaitement distincts. C'est un nouvel argument en faveur de l'attribution de ces formations au Garumnien.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) A. GUINIER, *Radiocristallographie*, 2e éd. Dunod, Paris, 1956, p. 485.

(2) *Ibid.*, p. 464.

(3) *Ibid.*, p. 561.

(4) M. CASTERAS et L. AURIOL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 8e série, 8, 1958, p. 871-880.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur des structures sédimentaires dénommées « cordons » dans les grès de l'unité IV, Cambro-Ordovicien du Tassili des Ajjers entre l'oued Tassed et Djanet* ([1]). Note (*) de MM. **Serge Beuf, Lucien Montadert** et **Jacques Debyser**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Sur les photographies aériennes de la région comprise entre l'oued Tasset et Djanet dans le Tassili des Ajjers, de grandes surfaces topographiques de l'unité IV sont visibles. Sur ces surfaces, l'érosion différentielle met en relief des structures d'origine sédimentaire qui correspondent à des zones de grès grossiers, découpés en forme de colonnes et de tours, connues sous le nom de « forêts de pierre ».

La répartition de ces grès n'est pas quelconque; sur les photographies aériennes, ils apparaissent localisés dans des zones particulières qui ont la forme de bandes allongées de plusieurs kilomètres de long et de l'ordre du kilomètre de large. Ces secteurs en forme de cordons ([2]) sont plus ou moins méandriformes et se recoupent parfois. La direction de leur allongement, dans les zones où elles ont été étudiées (entre l'oued Tasset et Fort Tarat), est remarquablement constante. Cette direction Sud - Sud-Est et Nord - Nord-Est est aussi celle qu'on déduit des autres figures de sédimentation.

En coupe, sur le terrain, ces cordons ont la structure suivante : à leur base, il existe une surface de ravinement ferruginisée; l'érosion violente a creusé, dans le substratum, des cavités en forme de cuiller d'un décimètre de profondeur et qui peuvent avoir plus de 60 cm sur leur grand axe. Cette surface d'érosion visible sur les côtés du cordon est inclinée vers son axe et évoque la forme d'un fond de chenal.

Au-dessus, on observe des conglomérats à galets mous et quelquefois à graviers, d'épaisseur variable suivant les cordons, accompagnés de grès présentant des traces de glissement (slumping). Certains bancs semblent coupés comme à l'emporte-pièce par le glissement des couches sus-jacentes.

Ces niveaux irréguliers, plus ou moins lenticulaires, sont surmontés par la masse même du cordon, épaisse parfois de plusieurs dizaines de mètres, qui est constituée par des bancs de grès à surface ondulée. Ces ondulations sont remarquables par leur caractère rythmique et leur dissymétrie évoquant des rides de courants. La dissymétrie de ces rides permet de les orienter et, d'une manière générale, il apparaît que leurs crêtes sont perpendiculaires à l'axe du cordon et le flanc aval de la ride (la forte pente) orientée vers le Nord-Ouest.

Certains détails prouvent que ces sédiments ne se sont pas déposés sur des surfaces sédimentaires horizontales. En rejoignant les crêtes des rides appartenant à une même couche, on constate qu'elles se répartissent sur

des pentes sédimentaires comprises entre 5 et 10°. En coupe transversale, le cordon se présente comme une lentille formée par un épaississement des bancs, qui se traduit par des pentes sédimentaires de formes concaves à la base et de formes convexes au sommet.

Les formations latérales sont elles-mêmes constituées de grès à feuillets ondulés. La dissymétrie de ces ondulations indique aussi, à l'échelle régionale, un écoulement vers le Nord-Ouest.

On constate enfin, lorsqu'il est possible de suivre un feuillet depuis les formations latérales jusqu'au cœur du cordon, que la longueur d'onde des ondulations de l'ordre de 0,90 à 1,20 m sur les bords, augmente progressivement et peut atteindre plusieurs mètres dans le centre.

Dans le secteur compris entre Fort Tarat, la Gara Zaharzak et l'oued Tasset, ces cordons sont longs de quelques kilomètres. Ils ravinent les grès de l'unité IV sans toutefois creuser les grès verts d'Iherir. Vers l'Est, le phénomène prend beaucoup plus d'ampleur, le cordon du Tamrit s'étend sur près de 50 km de long, sa largeur atteint par endroit 4 km et son épaisseur 50 à 70 m. A la base, le ravinement creuse les grès verts d'Iherir et les grès à tigillites de l'unité III. Les conglomérats sont très développés et surmontés, sur les côtés du cordon, de grès à stratifications obliques; l'axe du cordon est toujours constitué par des grès à grandes rides.

L'interprétation sédimentologique de ces formes est difficile : le ravinement à la base permet de supposer qu'il s'agit de chenaux. Pourtant, en aucun cas, les stratifications obliques, telles qu'elles ont été décrites dans les remplissages de chenaux (« channel filling »), n'ont été vues. Par ailleurs, l'existence de pentes sédimentaires ascendantes vers l'axe du cordon, ainsi que l'augmentation dans cette direction de la longueur d'onde des rides, évoque des hauts-fonds.

Il faut aussi comprendre la raison pour laquelle ces cordons prennent une échelle plus grande vers l'Est et semblent disparaître vers l'Ouest. Ce phénomène peut être lié à une variation paléogéographique de l'unité IV.

Outre leur intérêt sédimentologique, ces observations sont rapportées pour les raisons suivantes :

*a.* elles montrent que, sur les surfaces structurales, des phénomènes sédimentologiques peuvent être localisés sur photographies aériennes;

*b.* de telles structures, sur le plan pétrolier, peuvent constituer des pièges stratigraphiques éventuels pour l'accumulation des fluides.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) Mission sédimentologique de l'Institut Français du Pétrole dans le Tassili des Ajjers (1961-1962).

(2) Le mot cordon a été choisi parce qu'il caractérise assez bien ces structures. Il ne faut y voir aucune intention de comparaison avec des formes actuelles telles que les cordons littoraux ou des formes anciennes telles que « shœstrings».

(*Institut Français du Pétrole.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Une nouvelle hypothèse sur l'origine des « Helminthoïdes » du Flysch.* Note (*) de M^me **Marguerite-Marie Rech-Frollo**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Flysch *sensu stricto* [([1]), p. 753] renferme dans certaines unités de puissantes formations calcaires, les calcaires à Helminthoïdes. C'est le cas du Flysch à Helminthoïdes des Alpes françaises, du Plattenflysch — unité supérieure ([2]) du Flysch de la nappe de la Simme —, ainsi que de nombreux autres : niveaux calcaires du Flysch du Niesen, *Calcari Alberesi* du Flysch de l'Apennin ligure, calcaires de Sromowce du Flysch de la zone des Klippe des Carpates polonaises.

Depuis très longtemps déjà les géologues ont tenté d'expliquer ces curieuses empreintes qu'on avait pris l'habitude d'appeler « Helminthoïdes ». Le travail récent [([3]), p. 50] de J. Lessertisseur en donne une très riche bibliographie et résume en même temps (p. 51-52) les différentes interprétations antérieures. L'auteur « en l'absence d'autres hypothèses plausibles » choisit l'interprétation de Richter-Linarès (traces de déplacement de nutrition de Gastropodes) qui, cependant, dit-il, « n'échappe pas à certaines objections ».

Dans un même ensemble, les empreintes helminthoïdes peuvent être très fréquentes — à la surface de chaque straticule —, ou rares, ou même faire totalement défaut sur des épaisseurs considérables.

Les préparations microscopiques faites dans les calcaires à Helminthoïdes présentent *invariablement le même aspect* : un même calcaire à texture cryptocristalline ou microcristalline, dépourvu de quartz détritique, ou ne renfermant que de rares grains de taille exiguë, mais possédant par contre *une richesse extrême en spicules calcaires très fins*, dont la structure actuelle est en très grande majorité celle d'une fine mosaïque de cristaux infimes de calcite. Les spicules sont parfois accompagnés de Foraminifères de taille réduite que certains auteurs ([4]) attribuent à une microfaune de type nain.

Il convient de signaler, en outre, que même les échantillons dépourvus d'empreintes helminthoïdes, mais faisant partie du même ensemble, peuvent renfermer très souvent de très nombreux spicules grêles et fins homogènes dans *toute* la série.

Ces spicules avaient retenu mon attention depuis longtemps ([5]). A partir de leur morphologie — spicules grêles, le plus souvent monoaxes ou triradiés — et leur constitution chimique, la solution la plus simple était de les considérer comme provenant d'Éponges calcaires. Il restait cependant deux faits qui ne donnaient pas entière satisfaction :

1° *Leur structure actuelle.* Elle est rarement en calcite d'une seule orientation optique, mais généralement en mosaïque de cristaux exigus de

calcite, ce qui représente sans aucun doute un phénomène de calcitisation laissant supposer à l'origine l'existence d'une forme cristalline très peu stable. Or les spicules d'Éponges calcaires dès l'origine possèdent une forme cristalline très stable, celle de la calcite d'une seule orientation optique [(6), p. 402].

2° *Il existe un rapport certain* entre les empreintes extérieures helminthoïdes et la richesse extrême en spicules calcaires présents invariablement dans chaque échantillon examiné. Or il n'est pas possible d'attribuer les contours helminthoïdes à des contours morphologiques d'Éponges calcaires.

Des recherches ultérieures, faites à partir du Flysch à Helminthoïdes des Alpes françaises, m'ont permis de confirmer d'une manière absolue dans toutes les autres unités du Flysch à Helminthoïdes la permanence et la généralité des faits décrits. Les problèmes posés se réduisent ainsi toujours aux deux précédents : instabilité minéralogique du spicule à l'origine, possibilité d'expliquer des contours morphologiques de type helminthoïde par la prise en considération d'un organisme renfermant de tels spicules. La solution de ces problèmes offrant un intérêt très général pour la connaissance d'un des curieux aspects de l'environnement de type Flysch, j'ai décidé d'approfondir mes recherches.

Guidée par G. Lucas et sa grande connaissance des environnements actuels, j'ai cherché dans la série animale les organismes qui pouvaient, d'une part renfermer des spicules calcaires ayant une morphologie compatible avec celle des spicules des calcaires à Helminthoïdes et possédant une composition minéralogique primitivement instable, et d'autre part qui possédaient ou engendraient, au moins pendant une période de leur évolution, des contours morphologiques susceptibles de laisser des empreintes identiques aux différents types d'Helminthoïdes. Or il se trouve que parmi certaines classes de Mollusques Opisthobranches — les Monostichoglosses et les Nudibranches — un grand nombre de genres renferment dans leur tégument des spicules calcaires en vatérite [(7), p. 313; (8), p. 132], forme minéralogique très peu stable. Leur morphologie [(9), *fig.* 83, 89, 91 et 93] est absolument identique à celle des spicules des calcaires à Helminthoïdes.

En outre, ces mêmes organismes présentent des cordons de ponte dont les contours varient [(9), *fig.* 95, 96, 117, 119, 122, 137, 141, 152 et 153)] et sont en tout comparables à ce qu'on a pu voir et décrire [(3), *fig.* 29] comme empreintes et variétés d'empreintes de type helminthoïdes.

Les Monostichoglosses et les Doridés précisément, dépourvus de coquille calcaire — et susceptibles ainsi d'avoir existé, même en très grand nombre, sans laisser aucun vestige fossile direct — se nourrissent d'Éponges [(9), p. 14], ce qui concorderait avec la présence, parfois incontestée, en même temps que des spicules de leur tégument, d'une certaine quantité aussi de spicules d'Éponges.

L'ensemble de ces observations réunit suffisamment de faits concordants pour nous autoriser à émettre, avec une forte vraisemblance, l'hypothèse que les empreintes de type helminthoïde représentent l'emplacement de cordons de ponte de certains Mollusques Opisthobranches, dont, d'autre part, les spicules calcaires concourent efficacement à la genèse de la roche elle-même.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) M. Rech-Frollo, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, p. 752-758.

(2) H. Guillaume, *Eclog. geol. Helv.*, 48, no 2, 1955, p. 323-328.

(3) J. Lessertisseur, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 34, fasc. 4, 1955.

(4) H. Lanteaume, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1956, p. 199-202.

(5) M. Rech-Frollo, *Ibid.*, 1951, p. 63-64.

(6) L. Cayeux, *Introduction à l'Étude des roches sédimentaires.*

(7) Vinogradov, trad. Eron et Setow, *The Elementary Chemical Composition of Marine Organisms* (*Memoir sears foundation for marine Research*, New Haven, 1953).

(8) W. J. Schmidt, *Die Bausteine des Tierkörpers in polarisiertem Lichte*, Bonn, 1924.

(9) A. Pruvot-Fol, *Faune de France*, no 58, Lechevalier, Paris, 1954.

PALYNOLOGIE ET PALÉONTOLOGIE DU QUATERNAIRE. — *Flore accompagnant le squelette d'enfant moustérien découvert au Roc de Marsal, commune du Bugue, (Dordogne) et première étude de la faune du gisement.* Note (*) de Mme **Madeleine Van Campo** et M. **Jean Bouchud**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'analyse pollinique de la couche contemporaine de l'enfant moustérien révèle, sur les pentes calcaires une pelouse à caractère plus ou moins steppique et en fond de vallée une coudraie avec Tilleuls et quelques autres essences avec sous-bois de Fougères. Les couches inférieures ont livré du Chevreuil, du Cerf, des Bovidés, des Chevaux. Ceux-ci reculent devant le Renne qui devient et reste l'animal dominant.

Il a paru qu'une analyse pollinique des sédiments de la couche 1 (dite couche noire) renfermant le squelette d'enfant néanderthalien pouvait donner des résultats valables; en effet, les échantillons ont été prélevés à 2,5 m environ en arrière sous le surplomb rocheux de l'abri, très ouvert et exposé au Sud - Sud-Ouest, qui domine de 130 m la vallée de la Vézère fort large à cet endroit. L'échantillon ne semble pas avoir subi de contamination, tous les pollens qu'il contient sont dans le même mauvais état de conservation.

L'analyse a donné les résultats suivants (exprimés en grains de pollens; des résultats exprimés en pourcentage ne pouvant se justifier dans la présente analyse).

Conifères : *Pinus*, 7; *Juniperus*, 1.

Ligneux à feuilles caduques : *Corylus*, 68; *Tilia*, 10; *Populus*, 2; *Fagus*, 1; *Ulmus*, 1; *Acer*, 1.

Filicales : *Pteris*, 4; *Dryopteris*, 1; diverses, 43.

Herbacées : Composées, 65 (dont *Artemisia*, 11; *Centaurea cf. scabiosa*, 9; *Centaurea cf. cyanus*, 3). Graminées 10; *Helianthemum*, 3; *Knautia*, 3;

Ombellifères, 3; *Plantago*, 2; Caryophyllacées, 1; *Saxifraga*, 1; *Ranunculus*, 1; *Poterium sanguisorba*, 1; diverses, 17.

Indéterminables : 72.

Le nombre des pollens comptés est trop faible et le nombre des pollens indéterminables, parce que trop abîmés, est trop grand pour que l'analyse puisse donner des résultats définitifs. Il a cependant paru possible de tenter une interprétation.

Il semble bien que nous soyons en présence de deux groupements végétaux superposés. Le premier groupement de pelouse calcaire bien drainée, installée sur les pentes qui dominent la vallée, est caractérisé par *Juniperus* et un ensemble de steppiques : *Artemisia cf. campestris*, *Centaurea scabiosa*, *Helianthemum*, *Poterium sanguisorbis*, etc.

Le second groupement est un taillis de Coudrier avec diverses essences : Peuplier, Hêtre, Érable, Orme parmi lesquelles le Tilleul domine très

nettement, avec sous-bois de Fougères. Un tel groupement pourrait se comparer peut-être avec ce que P. Jovet [1] a décrit actuellement dans le Soissonnais. Les Noisetiers et les arbres étaient certainement installés dans les parties les plus humides de la vallée, c'est-à-dire sur les pentes le long de la rivière. La présence de Coudriers, Tilleuls, etc. permet de conclure à des hivers pas trop rigoureux. L'absence ou la rareté du Chêne dans cette région donne cependant une indication climatique : il faisait nettement plus froid qu'actuellement.

La rareté du Pin peut s'expliquer par la basicité des sols. L'Aune étant localisé près de la rivière, il est possible que son pollen n'ait pas été transporté en quantité notable jusqu'à l'abri.

Il faudra, cela va sans dire, un très grand nombre d'analyses polliniques pour définir avec précision les climats pendant le Moustérien. Il est déjà intéressant de souligner le rôle de refuge joué par les vallées calcaires ensoleillées du pourtour du Massif Central.

La faune du Roc de Marsal, récoltée plus d'un an avant la découverte du squelette d'enfant moustérien identifié par l'un de nous, a fait l'objet d'une première étude. Les espèces suivantes ont été reconnues : *Cervus capreolus*, *Cervus elaphus*, *Rangifer tarandus*, *Bos sp.*, *Equus caballus*, un Asinien (*E. hydruntinus?*) *Sus scrofa*, *Capra ibex*, *Rupicapra rupicapra*, *Vulpes vulgaris*, *Marmota marmota*, *Lepus sp.*, *Microtus agrestis*, *M. arvalis* et un Arvicolidé.

La couche I ne contenait qu'une dent de Cheval trouvée à côté du squelette et la couche II n'a livré que des débris de Cerf élaphe et de Chevreuil. A partir de la couche III les débris osseux deviennent très abondants; en même temps une première dégradation du climat s'amorce marquée par l'apparition du Renne dont le pourcentage augmente très rapidement pour atteindre 87 % dans la couche IV; dans les strates suivantes, il reste toujours dominant mais il se maintient à un taux moindre. Les Bovidés et les Équidés nombreux dans la couche III (65 % du total environ) diminuent très vite au fur et à mesure que le Renne se multiplie; il en est de même pour les Cervidés qui disparaissent dès la couche VII. Un nouveau changement climatique se manifeste dans la strate XIV (niveau de Châtelperron); cette couche terminale a fourni le Bouquetin, le Chamois et la Marmotte.

Le climat moustérien est, pour la période de temps qui correspond au dépôt des 14 couches du Roc de Marsal, plus froid que le climat actuel mais le sol n'était pas gelé en permanence comme le montre la présence du Sanglier dans les niveaux IV et VII.

L'étude de la répartition des dents de Renne et des autres Cervidés en fonction des mois de l'année [2] permet de déterminer les périodes d'occupation de l'abri; en voici le détail :

Couches III et IV : Période comprise entre mai et septembre.

Couche VI : Mois de mai-juin.

Couches VII et VIII : Mois de mai-juin et de septembre-octobre.

Couche IX : Mois de mai-juin et de janvier-février.

Couche XI : Mois d'octobre-novembre et de janvier-février.

Les restes de Renne et par suite le nombre des dents recueillis, assez rares dans les niveaux inférieurs deviennent très abondants dans les niveaux supérieurs et principalement dans la couche IX. Les périodes d'occupation de l'abri tendant à s'allonger au fur et à mesure que l'importance du Renne augmente, on est en droit de se demander si l'occupation de l'abri n'était pas permanente et si les discontinuités observées ne sont pas dues à l'insuffisance du matériel récolté. Dans tous les gisements que nous avons étudiés ([3]), qu'ils soient moustériens ou qu'ils appartiennent au Paléolithique supérieur, on observe toujours — en ce qui concerne la Dordogne — une habitation continue des habitats. Cette constatation n'implique nullement ni la sédentarité de l'Homme, ni celle de l'animal. Cette hypothèse est très vraisemblable : jusqu'ici, les débris de grands Carnassiers (Lion, Hyène) font défaut.

Il convient de signaler une trouvaille récente. Près de l'humérus isolé de l'enfant, un tarso-métatarse d'Oiseau en parfait état a été découvert. Il appartient à *Alectoris barbara*, la Caccabis de roche, déjà signalée à Fontéchevade ([4]). Cet oiseau, accidentel de nos jours dans le sud de la France, suppose un été moustérien relativement chaud pour la couche I.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) P. Jovet, *Le Valois, phytosociologie et phytogéographie*, Ledes, Paris, 1949.

([2]) J. Bouchud, *Essai sur le Renne et la climatologie du Paléolithique moyen et supérieur* (*Thèse*, Paris, 1959).

([3]) *Ibid.*

([4]) H. V. Vallois, H. Alimen, C. Arambourg, A. Schreuder, G. Henri-Martin, J. Berlioz et J. Bouchud, *La grotte de Fontéchevade. Archives de l'Institut de Paléontologie humaine*, Mém. 29, Masson, Paris, 1958.

PALYNOLOGIE. — *Découverte de pollens éocènes dans une argile sapropélienne aux abords de Laval (Mayenne).* Note (*) de M[lles] **Suzanne Durand** et **Marie-Françoise Pierre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'assemblage pollinique conservé dans une argile sapropélienne date ce dépôt de l'Éocène inférieur et justifie l'attribution des sables sous-jacents au début du Tertiaire.

L'existence de marnes et calcaires à faune sannoisienne (1), aux environs de Thévalles (1,5 km au Sud de Laval), entre deux niveaux sableux, a fait attribuer à l'Éocène les sables sous-jacents ($e_1$ de la carte au 80 000$^e$, feuille 76), tandis que les sables supérieurs de couleur rouge enrobant des graviers et galets de quartz blanc furent rapportés au Pliocène ($p^1$ de la carte). Le repère fossilifère ne peut plus être observé entre les deux formations sableuses, mais l'étude sédimentologique en cours (M. F. P.) justifie leur distinction : l'une est constituée de sables clairs, sans feldspaths, elle est localement recouverte par les sables plus rouges à galets roulés qui en d'autres points reposent directement sur le socle primaire. Ces sables ont les caractères du Pliocène armoricain : présence de feldspaths, granulométrie et morphoscopie de sédiments marins, prédominance des minéraux de métamorphisme dans le cortège de minéraux lourds.

En bordure et à l'Est de l'agglomération lavaloise, au lieu-dit « La Coconnière », les terrassements pour la construction de nouveaux immeubles ont entamé les sables pliocènes indiqués sur la carte. Au moment des travaux, on pouvait observer dans les excavations le ravinement par les sables rouges, de sables blancs, sans galets, ni feldspath. En un point, une zone argileuse noire était visible à la partie supérieure des sables blancs, sur une longueur d'environ 3,50 m et une épaisseur maximale de 60 cm.

Les placages de sables et d'argiles attribués au Tertiaire ($e_1$ et $p^1$ de la carte) sont bien développés aux environs immédiats de Laval, mais ils n'ont jusqu'à présent livré aucun fossile. L'argile découverte à la Coconnière renferme de nombreux fragments de colonies de *Botryococcus* et des grains de pollen abondants mais peu variés. Par comparaison aux formes décrites dans le Tertiaire allemand (2), (3), les espèces suivantes ont pu être déterminées : trois espèces de *Inaperturopollenites* Th. et Pf. : *I. dubius* (R. Pot.), *I. hiatus* (R. Pot.), *I. stellarius* (R. Pot.); *Pityosporites microalatus* (R. Pot) Th. et Pf.; trois espèces de *Monocolpopollenites* Th. et Pf. : *M. zievelensis* (Pf.), *M. tranquillus* (R. Pot.), *M. areolatus* (R. Pot.); plusieurs espèces de *Triatriopollenites* Th. et Pf. : *T. excelsus* (R. Pot.), subsp. : *turgidus* Pf., *minor* (Pf.), *microturgidus* (Pf.); *T. bituitus* (R. Pot.); *T. myricoïdes* (Kremp); *T. coryphœus microcoryphœus* (R. Pot.);

*T. concavus* (Pf.); *T. quietus* (R. Pot.); *Polyporopollenites stellatus* (R. Pot. et Ven.) Th. et Pf.; *Tricolpopollenites liblarensis* (Rh.) Th. et Pf.

L'interprétation de cette analyse doit tenir compte du faciès assez particulier qui se traduit par le très fort pourcentage (75 %) des formes rapportées aux Myricacées (toutes les espèces de *Triatriopollenites*). Il s'agit d'un dépôt d'eau noire ayant conservé, parmi les *Botryococcus*, des pollens des plantes d'un marécage à Myricacées bordé par la zone forestière à Taxodiacées ([4]). L'absence de spores et de débris ligneux fait supposer qu'au point où nous l'avons étudié, le dépôt s'accumulait dans une zone d'eau libre et dormante.

L'assemblage pollinique ne peut être rapproché que de ceux décrits dans le Tertiaire inférieur : il ne renferme que des espèces fréquentes dans l'Éocène d'Allemagne et aucune des formes caractéristiques des niveaux plus récents. Du point de vue stratigraphique, l'espèce la plus significative est *Monocolpopollenites zievelensis* qui n'a encore été reconnue que dans le Paléocène [([2]), p. 62; ([5]), p. 102] et qui dans le Massif armoricain n'a été trouvée que dans les gisements les plus anciens du Tertiaire [([6]), ([7]), ([8])].

L'argile conservée sous la surface de ravinement qui entame les sables inférieurs peut être considérée comme associée à ces sables et son étude palynologique permet d'attribuer au gisement de la Coconnière un âge éocène inférieur, vraisemblablement paléocène. Les sables ont été observés dans un affleurement temporaire, de nombreux blocs de grès analogues au grès à sabals sont visibles au voisinage; l'analyse pollinique fournit des données paléontologiques au problème de l'âge de cette formation qui ne livre que très rarement des empreintes végétales déterminables.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) G. F. DOLLFUS, *Bull. Soc. géol. et min. de Bretagne*, 2, fasc. 1, 1921, p. 76-79.

([2]) P. W. THOMSON et H. PFLUG, *Paleontographica*, Bd. 94, Abt. B, 1953, Lief 1-4.

([3]) W. KRUTZSCH, *Geologie*, Jahrg. 8, nos 21-22, 1959, p. 1-425.

([4]) M. TEICHMULLER, *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 2, p. 599-612.

([5]) M. KEDVES, *Pollen et Spores*, 2, no 1, 1960, p. 89-118.

([6]) S. DURAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2629.

([7]) S. DURAND, *Bull. Soc. Géol. et Min. de Bretagne*, 1, fasc. 1, 1957, p. 77.

([8]) S. DURAND, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1753.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Rennes.*)

SCIENCE DU SOL. — *Désorption par la chaleur de l'ion ammonium fixé par les argiles.* Note (*) de M. **Raymond Chaminade**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

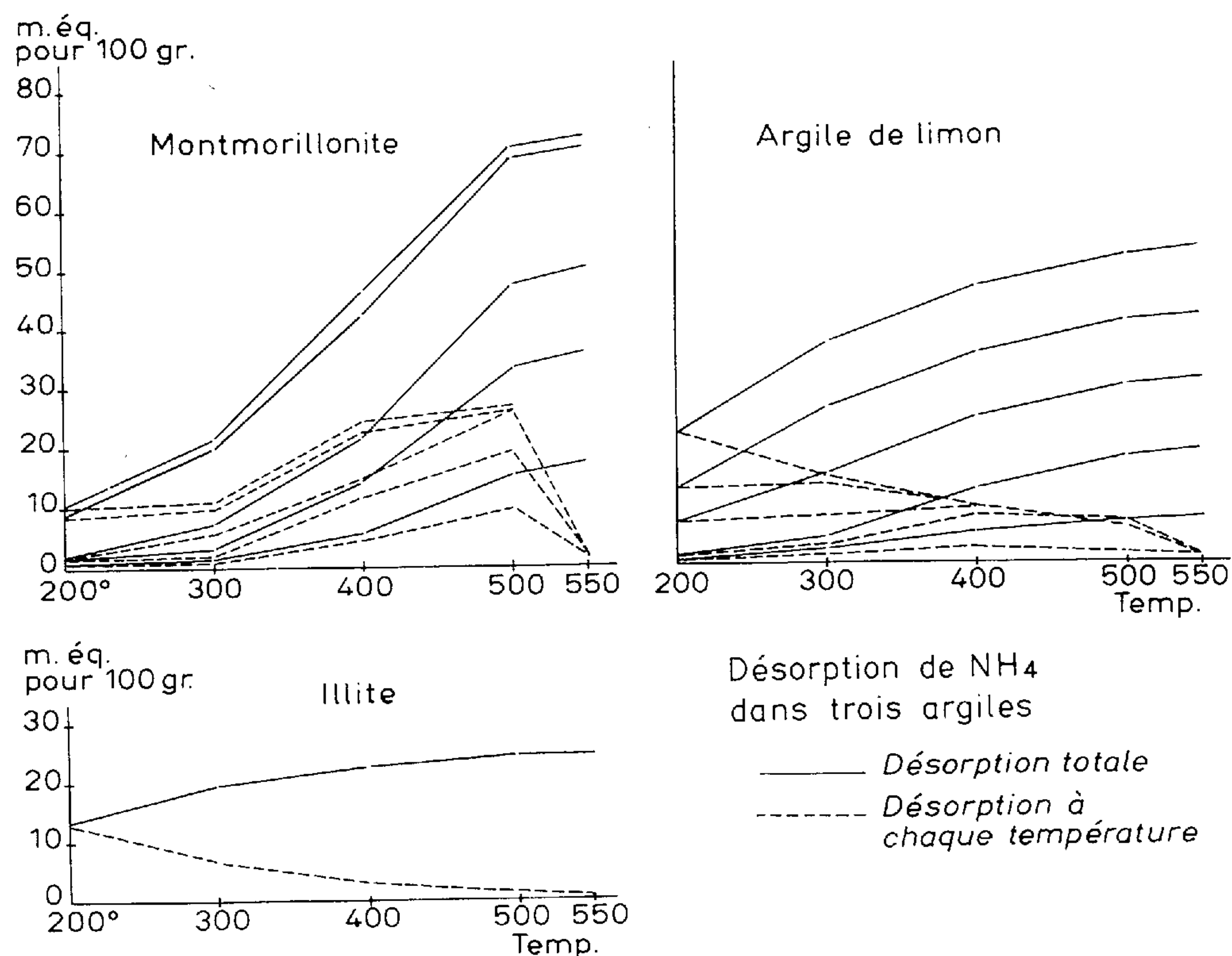
L'ion ammonium est susceptible d'être fixé sur les argiles sous forme échangeable, c'est-à-dire remplaçable par un autre cation. Nous avons montré (¹) que cet ion pouvait également passer à l'état non échangeable.

Lorsqu'on chauffe à une température suffisante une argile ayant fixé des ions $NH_4$, il se produit un phénomène de désorption avec dégagement de $NH_3$.

L'ammoniaque ainsi dégagée peut être recueillie et titrée.

Techniques. — L'échantillon d'argile (250 à 500 mg) est placé dans un tube de pyrex comportant un filtre en verre fritté et recouvert par un tampon d'amiante. Le tube est chauffé par un petit four électrique vertical à thermostat permettant d'atteindre des températures de 200 à 550°. Un courant d'azote pur dépourvu d'oxygène (azote R de l'air liquide) arrive par la partie inférieure du tube et entraîne l'ammoniaque dégagée.

Celle-ci est recueillie dans 25 ml d'une solution d'acide borique à 0,2 % et titrée directement par $H_2SO_4$ N/100 en présence d'indicateur de Tashiro (mélange de rouge de méthyle et de vert de bromocrésol).



Préparation des argiles. — Trois argiles ont été étudiées : une montmorillonite pure (montmorillonite de Camp Berteaux), une argile provenant d'un sous-sol de limon et une illite.

L'extraction des argiles (fraction inférieure à 2 $\mu$) a été faite par simple lavage à l'eau des échantillons, mise en suspension dans l'eau, et séparation après 16 h de sédimentation sur 20 cm. Les traces de matière organique ont été détruites par cinq traitements à l'eau oxygénée à 110 vol.

L'enrichissement en $NH_4$ a été réalisé en traitant les échantillons par des solutions de $NH_4Cl$ à différentes concentrations. Ce traitement a été suivi par un lavage à l'eau jusqu'à disparition de la réaction de l'ion $Cl^-$. L'argile est ensuite séchée à 100°, broyée et passée au tamis 80.

Résultats. — 1° *Limite de désorption à une température déterminée.* — Un échantillon d'argile placé à une température déterminée cède une quantité d'ammoniaque limitée. Le dégagement est pratiquement terminé à une température donnée après 30 mn de chauffage.

2° *Désorption totale de l'ammonium fixé.* — Le chauffage jusqu'à 550° permet la désorption totale de l'ammonium fixé. Le tableau I donne par les échantillons de montmorillonite les dosages $NH_4$ fixé par trois méthodes (distillation directe en présence de NaOH, N et KOH, N et attaque des échantillons par l'acide sulfurique concentré à l'ébullition pendant 3 h) ainsi que les quantités totales désorbées à 550°.

| | Distillation | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nos. | NaOH. | KOH. | Attaque sulfurique. | Quantités totales désorbées à 500°. |
| 1 | 3,2 | 4,0 | 3,3 | 3,4 |
| 2 | 4,3 | 5,2 | 4,5 | 4,6 |
| 3 | 11,9 | 12,6 | 13,3 | 13,1 |
| 4 | 22,3 | 22,5 | 25,2 | 23 |
| 5 | 30,3 | 29,4 | 31,1 | 30 |
| 6 | 57,1 | 52,6 | 59,3 | 60,2 |

3° *Désorption en fonction de la nature de l'argile.* — Les courbes ci-contre montrent l'allure de la désorption dans les trois échantillons étudiés.

Le comportement de la montmorillonite diffère considérablement de celui de l'argile du sol de limon et de l'illite.

La comparaison ci-dessous est, à cet égard, particulièrement caractéristique. Ces trois échantillons présentent sensiblement la même teneur en $NH_4$. Les désorptions aux différentes températures sont les suivantes (milliéquivalents pour 100 g).

| | 200°. | 300°. | 400°. | 500°. | 550°. | Total. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Argile de limon | 1,9 | 7,3 | 7,4 | 5,6 | 1,2 | 23,4 |
| Montmorillonite | 0,25 | 1,50 | 7,35 | 11,9 | 2 | 23 |
| Illite | 13 | 6,5 | 3 | 1,75 | 0 | 24,25 |

La répartition des ions $NH_4$ est sous la dépendance du type d'argile. Dans la montmorillonite, l'enrichissement porte d'abord sur des liaisons qui exigent des températures élevées pour être rompues (500°).

Pour l'argile du limon, au contraire, la quantité désorbable à 500° reste sensiblement constante (5 méquiv pour 100 g) lorsque la teneur en $NH_4$ total passe de 18,8 à 53 méquiv (*fig.* 2).

Quant à l'illite, les ions $NH_4$ sont faiblement fixés. Plus de la moitié est déjà désorbée à une température de 200°.

La technique est donc susceptible de renseigner sur le mode de fixation de l'ion $NH_4$ par les différents types d'argiles et de permettre la distinction de ceux-ci.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 264.

(*I. N. R. A., Station Centrale d'Agronomie, Versailles.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Renonculacées. Développement de l'embryon chez le* Delphinium Consolida *L.* Note (*) de M^lle **Ly Thi Ba**, présentée par M. René Souèges.

Chez le *Delphinium Consolida* L., le développement de l'embryon se rattache à l'archétype du *Myosurus*. Cette Helléborée se comporte, dans la même tribu, comme le *Trollius europæus* L., mais diffère de l'*Isopyrum fumarioides* L. caractérisé par une tétrade en $C_2$.

Les Helléborées représentent, parmi les Renonculacées, un groupe assez naturel dans lequel on peut, en tenant compte des formes de transition présentées par certains genres, passer progressivement de plantes à fleurs actinomorphes multicarpellées à d'autres dont les fleurs sont zygomorphes et paucicarpellées. C'est pourquoi, les systématiciens n'ont pas tenté de créer de subdivisions dans la tribu, mais ont tenu compte simplement, dans l'ordre d'énumération des genres, de la simplification du gynécée, de la présence ou de l'absence des pièces nectarifères, de leur forme, de la zygomorphie enfin de certaines fleurs ([1]), ([2]). Les caractères de la morphologie externe sont-ils cependant suffisants pour juger de l'homogénéité du groupe? En s'adressant à d'autres données qui seraient plus profondes, par exemple à celles qu'on peut tirer d'études embryonomiques, ne serait-on pas amené à se faire de la classification des Hélléborées une idée toute différente?

Nous avons montré chez une Helléborée de type primitif, le *Trollius europæus* L. ([3]), que le développement de l'embryon se rattachait à l'archétype du *Myosurus* ([4]) et présentait comme particularité secondaire, de ressembler, par la constitution de son hypophyse, aux *Anemone* ([5]) et aux *Clematis* ([6]). Chez une Hélléborée paucicarpellée, l'*Isopyrum fumarioides* L. ([7]), l'embryon, tout en faisant partie du même mégarchétype, présente un perfectionnement dans l'identification plus rapide de la partie cotylée et de la partie hypocotylée, grâce à la formation d'une tétrade, non plus en $A_2$, mais en $C_2$. On peut se demander si la tendance évolutive chez les Helléborées se traduit constamment par l'apparition de ces tétrades en $C_2$, ou bien s'il existe plusieurs séries phylétiques ayant acquis des caractères embryonomiques différents. L'étude d'une Helléborée à fleurs zygomorphes et paucicarpellées s'éloignant ainsi beaucoup du type ancestral supposé à fleurs actinomorphes et multicarpellées, nous a permis de vérifier dès maintenant que la seconde hypothèse seule pouvait être défendue.

Chez le *Delphinium Consolida* L., la tétrade première (*fig.* 3 à 5) issue d'un proembryon à deux cellules superposées *ca* et *cb* (*fig.* 1), est de la catégorie $A_2$. Elle est de forme extérieure et de dimension très variables; généralement, elle est caractérisée par l'allongement et l'étroitesse de la

cellule inférieure *ci* (*fig.* 4 et 5). Les quadrants sont disposés côte à côte en une assise horizontale (*fig.* 9 et 10); ils donnent par division transversale deux étages superposés d'octants (*fig.* 12 et 17). Il est possible que les quadrants sedivisent parfois verticalement, au lieu de prendre des parois horizontales (*fig.* 14). Pendant la formation des quadrants et des octants, la cellule *m* s'agrandit, prend une paroi verticale (*fig.* 6 à 10), puis les cellules

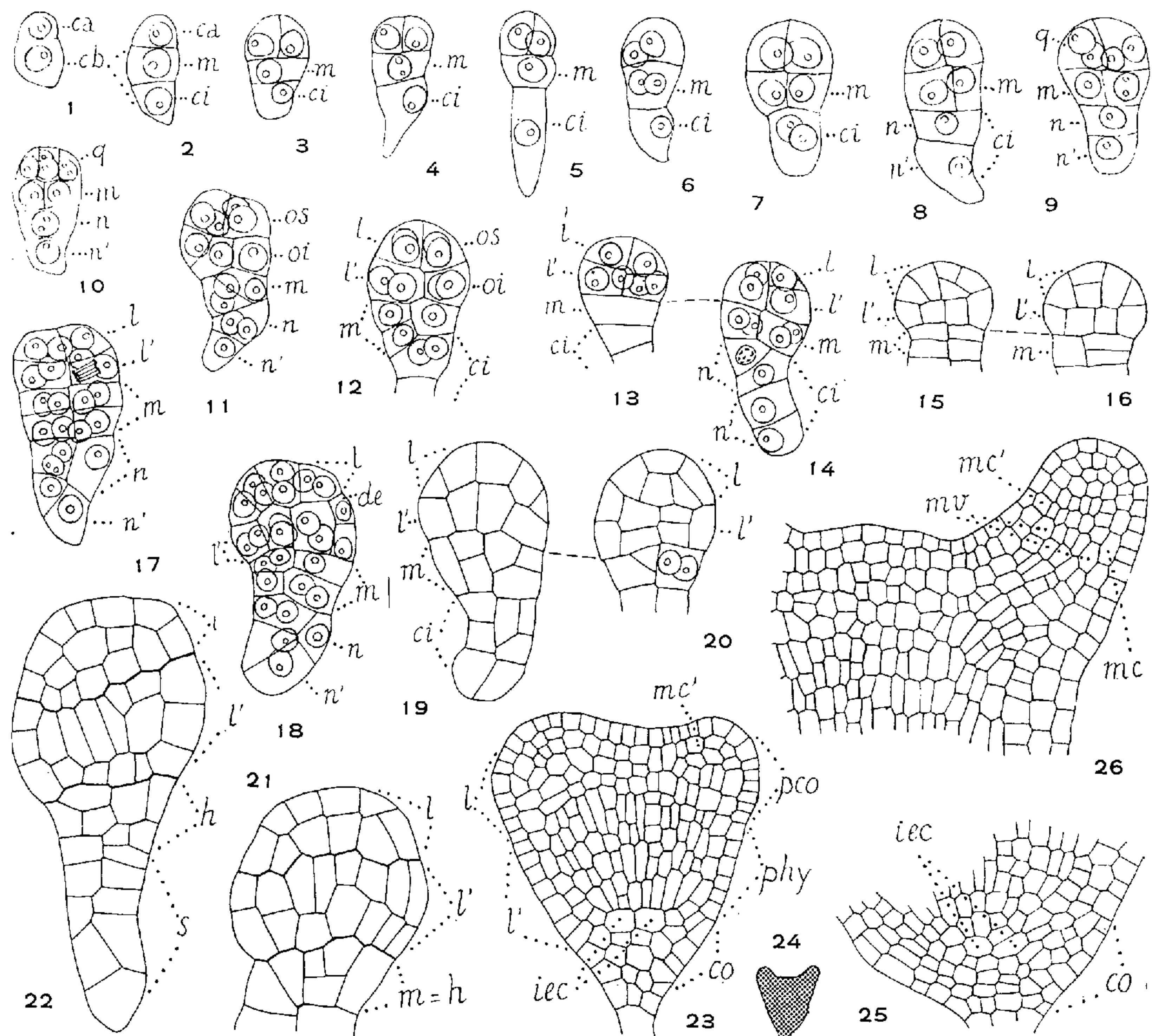



Fig. 1 à 26. — *Delphinium Consolida* L. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules filles de *cb*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *q*, quadrants; *os* ou *l*, octants supérieurs qui engendrent la partie cotylée; *oi* ou *l'*, octants inférieurs qui engendrent la partie hypocotylée; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *h*, hypophyse; *s*, suspenseur; *de*, dermatogène; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *mv*, méristème vasculaire du cotylédon; *mc*, *mc'*, méristème cortical externe et méristème cortical interne du cotylédon; *co*, coiffe. En 13 et 14, deux coupes voisines d'un même embryon; de même en 15 et 16; également en 19 et 20. La figure 24 représente le schéma de l'embryon dont les détails sont dessinés en 25 et 26. (G × 326; 210 pour 23, 25 et 26; 27 pour 24.)

filles se cloisonnent de façon variable; mais, en définitive, l'étage est formé presque toujours, à un moment, de deux assises cellulaires superposées (*fig.* 15 à 18). La cellule *ci* se divise à l'aide d'une paroi qui peut être verticale (*fig.* 7) ou transversale (*fig.* 8 à 10). Dans tous les cas, les

octants supérieurs fournissent la partie cotylée après avoir pris presque toujours des premières parois verticales (*fig.* 15 *à gauche*, 16 et 18). Les octants inférieurs produisent l'axe hypocotylé et les initiales du cylindre central de la racine. A partir de l'étage *m* se forme l'hypophyse; les initiales de l'écorce au sommet radiculaire et la coiffe sont assez rapidement identifiables (*fig.* 23). Les cellules filles de *ci* contribuent à la construction d'un suspenseur plus ou moins allongé (*fig.* 22).

Le développement de l'embryon, chez le *Delphinium Consolida* L., est absolument comparable à ce qu'il est chez le *Myosurus minimus* et, par conséquent, très proche de celui du *Trollius europæus*. Le *Delphinium* diffère cependant du *Trollius* par l'identification plus précoce des parties cotylée et hypocotylée, l'organisation plus rapide et plus précise du sommet radiculaire. Il est dès maintenant assuré que les Helléborées groupent au moins les représentants de deux séries phylétiques. L'une (*Trollius*, *Delphinium*) répond au type embryonomique des *Myosurus* habituellement rencontré chez les Renonculacées; elle est caractérisée par la production de tétrades en $A_2$. L'autre se rattache à un type irrégulier bien différent, appartenant au même mégarchétype que les *Myosurus*, mais procédant de tétrades en $C_2$ (*Isopyrum*). Il s'agit maintenant de déterminer à laquelle de ces deux séries appartiennent les divers autres représentants des Helléborées.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

(1) K. PRANTL, in *Die natürlichen Pflanzenfamilien* de A. Engler et K. Prantl, 3, n° 2, Leipzig, 1891, p. 43.

(2) L. COURCHET, *Traité de botanique*, 2, p. 702.

(3) LY THI BA, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2753.

(4) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911, p. 542-549, 629-636 et 718-725; 59, 1912, p. 25-31; *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale : *Première période du système*, Hermann et Cie, Paris, 1948, p. 29-32.

(5) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911, p. 131-135 et 144-147.

(6) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 57, 1910, p. 246-250 et 266-275.

(7) LY THI BA, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1603.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la protection des cellules de levure contre l'action des rayons ultraviolets par le rhodizonate de sodium.* Note (*) de M. **Jean-Louis Seris** présentée par M. Raoul Combes.

La protection est maximale lorsque le rhodizonate est ajouté à la suspension de levure avant irradiation; elle reste efficace si l'addition a lieu au cours des trente premières minutes suivant le début de l'irradiation. Le nombre de cellules lésées est une fonction exponentielle de la concentration en rhodizonate dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 10.

La perméabilité de la membrane cytoplasmique des cellules de levure soumises à l'irradiation ultraviolette subit d'importantes modifications qui se traduisent, en particulier, par la perte du potassium intracellulaire. Celle-ci peut être estimée quantitativement par coloration des cellules au bleu de méthylène; d'après Rothstein (1), il y a proportionnalité entre la perte de potassium et le pourcentage de cellules qui fixent le colorant. Pour étudier l'effet protecteur du rhodizonate de sodium (RDZ) contre l'action du rayonnement ultraviolet, j'ai utilisé un test basé sur la détermination du nombre de cellules lésées, par coloration au bleu de méthylène [réactif de Fink et Kuhles (2)].

La levure de boulangerie, lavée à trois reprises à l'eau distillée et séparée par centrifugation, est mise en suspension dans un tampon citrate (1 g dans 100 ml). On introduit 20 ml de cette suspension dans un cristallisoir de 10 cm de diamètre placé à 25 cm de la source (lampe germicide de 30 W, $\lambda = 2\,537$ Å). La levure est maintenue en suspension par un barreau de téflon entraîné par un agitateur magnétique. L'irradiation est effectuée à la température du laboratoire.

Immédiatement après irradiation, on prélève quelques gouttes de la suspension de levure qu'on place dans un verre de montre contenant 10 gouttes de réactif de Fink et Kuhles. *Après* 30 mn *de contact*, on dépose sur une cellule de Thoma une goutte de ce mélange; le comptage s'effectue sur 300 à 400 cellules. Il a été vérifié sur des témoins que la présence du rhodizonate n'influençait pas la pénétration du colorant dans les cellules lésées par le rayonnement.

La figure 1 représente la variation du pourcentage de cellules lésées en fonction de la durée d'irradiation (suspension à 1 % dans l'eau distillée).

L'effet du pH sur la survie des levures a été étudié en tampon citrate; la durée d'exposition nécessaire pour atteindre la proportion de 50 % de cellules lésées est maximale à pH 6 (*fig.* 2).

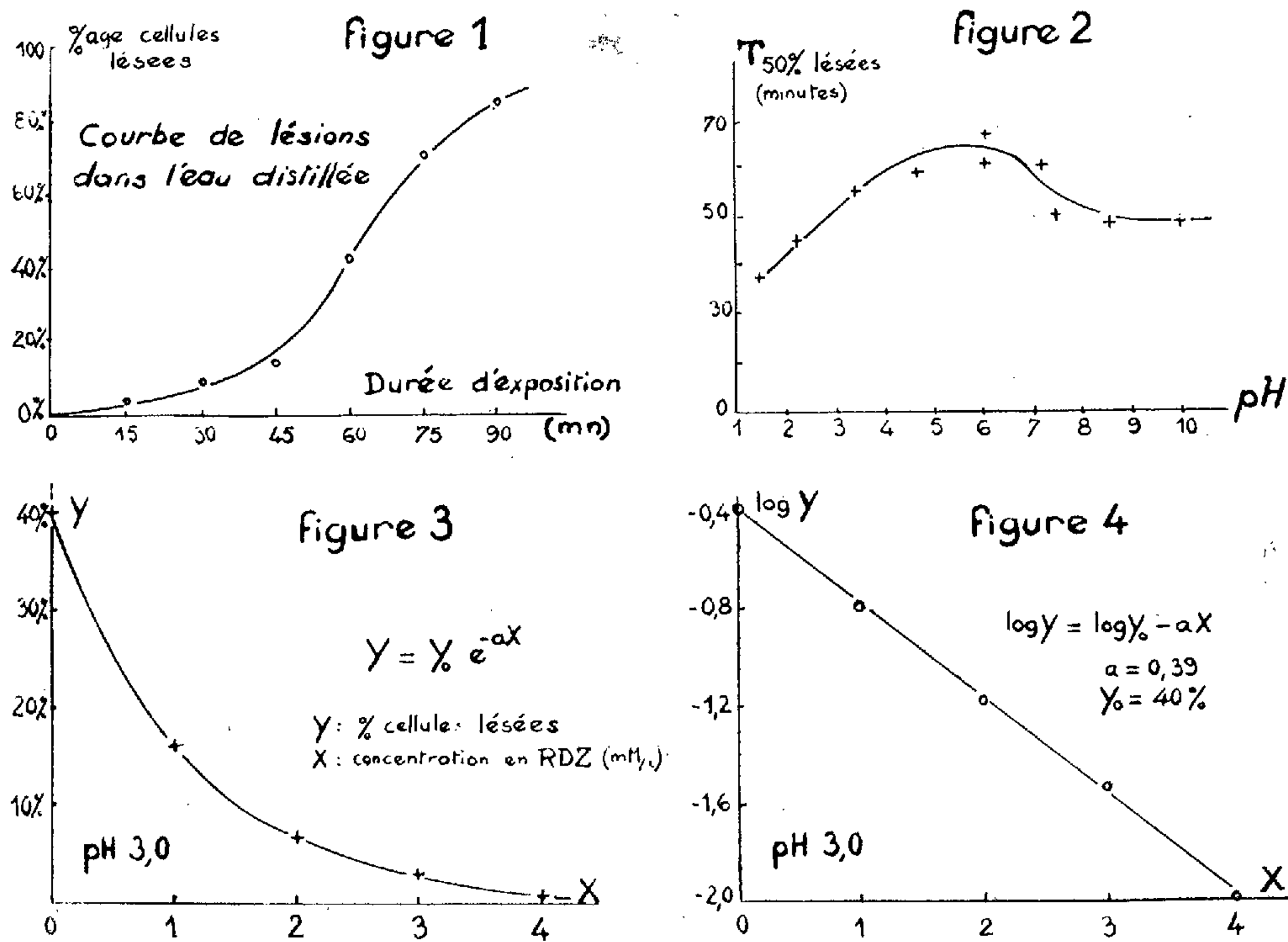
J'ai étudié l'effet protecteur du rhodizonate dans la zone de pH comprise entre 3 et 10 et pour des concentrations de 0 à 4 mM par litre de RDZ. La figure 3 représente la variation du pourcentage de cellules lésées (Y) en fonction de la concentration en rhodizonate (X), à pH 3, après 50 mn

d'irradiation. Si l'on trace la courbe : log Y en fonction de X (*fig.* 4), on obtient une droite qui a pour équation

$$\log Y = \log Y_0 - aX,$$

dans laquelle $Y_0$ est le pourcentage de cellules lésées dans le témoin (X = o). La courbe de la figure 3 est donc une exponentielle définie par la relation

$$Y = Y_0 e^{-aX}.$$



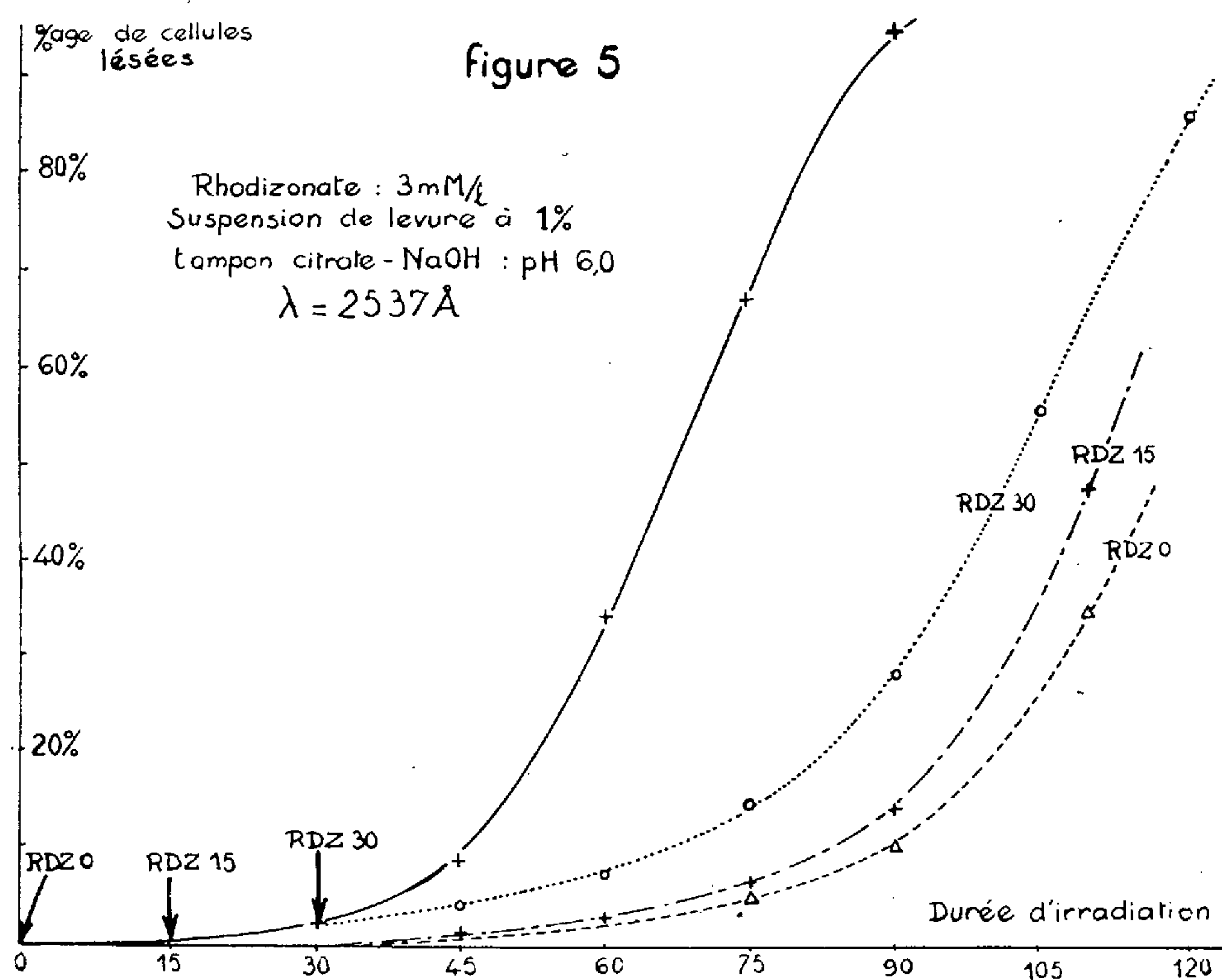

Les résultats obtenus pour diverses valeurs du pH sont contenus dans le tableau ci-dessous; ils permettent d'apprécier l'efficacité de la protection due au rhodizonate de sodium.

| pH de l'essai. | Durée (mn). | Pourcentage de cellules lésées RDZ 2 mM. | Pourcentage de cellules lésées Témoin ($Y_0$). | Valeur moyenne de $a$. |
|---|---|---|---|---|
| 3,o | 5o | 6,5 % | 4o % | o,39 |
| 6,o | 6o | 4 | 56 | o,53 |
| 9,8 | 6o | 5 | 5o | o,53 |

J'ai recherché enfin si le rhodizonate, ajouté après le début de l'irradiation, exerçait toujours une protection efficace. Cette étude a été réalisée à pH 6,o et pour une concentration en RDZ de 3 mM/l (*fig.* 5). La courbe en trait plein correspond au témoin ne contenant pas de RDZ. Les différentes courbes en pointillés correspondent à l'addition du RDZ aux temps :

0,15 et 30 mn après le début de l'irradiation. Ces courbes appellent les remarques suivantes :

— le rhodizonate de sodium est d'autant plus efficace qu'il est ajouté plus tôt à la suspension de levure soumise aux rayonnements ultra-violets;




— la protection obtenue lors de l'addition du rhodizonate avant le début de l'irradiation (RDZO) est excellente pendant les 90 premières minutes, puis décroît rapidement; ceci est vraisemblablement dû à la dégradation du rhodizonate car on observe dans le même temps la décoloration de la solution initialement colorée en rouge orangé.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) A. Rothstein, *Radiation Research*, Supplément 1, 1959, p. 357.

(2) H. Fink et R. Kuhles, *Z. physiol. Chem.*, 218, 1933, p. 65.

(*Laboratoire de Physiologie végétale approfondie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de l'arginase chez les Ptéridophytes.* Note (*) de M^lle **Pierrette Baldy** et M. **Yves Guitton**, présentée par M. Raoul Combes.

A l'exception des *Osmundaceæ*, les *Filicinæ* présentent généralement une activité arginasique notable. Les *Lycopodinæ* et *Equisetinæ*, d'origine plus ancienne et dont certaines familles sont actuellement en régression, ne renferment pas l'enzyme.

En 1904, Kossel et Dakin ([1]) signalaient la présence, dans le foie des Mammifères, d'une enzyme, l'arginase, responsable de l'hydrolyse de l'arginine en ornithine et urée. En 1945, dans une étude approfondie sur le catalyseur extrait du foie de cheval, Greenberg ([2]) en précisait les propriétés essentielles.

Dans le règne végétal l'arginase a été signalée par Kiesel ([3]) chez *Vicia Sativa* L., *Trifolium pratense* L. et *Lupinus luteus* L., et par Hellerman et Perkins ([4]) chez *Canavalia ensiformis* DC. En 1957, Guitton ([5]) en établissait la large répartition chez les Gymnospermes.

Dans cette Note, nous nous proprosons d'examiner le comportement des Ptéridophytes vis-à-vis de l'arginine.

Les conditions expérimentales sont celles déjà utilisées par l'un de nous ([5]) 5 ml d'arginine 0,285 M dans tampon de pH 9,5; 50 mg de matériel végétal sec; température, 43°; durée d'action, 90 mn. L'urée engendrée par hydrolyse enzymatique de l'aminoacide a été dosée par la méthode au xanthydrol de R. Fosse.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après : la transformation due à l'arginase y est exprimée en milligrammes d'urée formée, dans les conditions expérimentales précitées; en complément, figurent les résultats concernant la recherche de l'uréase.

L'examen du tableau fait apparaître que l'arginase se localise plus particulièrement dans les feuilles, sporulées ou non. Généralement, l'enzyme n'est que faiblement ou pas représentée dans les autres organes.

Les *Lycopodinæ* et *Equisetinæ* étudiées n'ont aucune activité hydrolysante vis-à-vis de l'arginine; il est intéressant de rappeler qu'il s'agit d'espèces appartenant à des familles d'origine lointaine et dont certaines sont en régression.

Chez les *Filicinæ*, on observe généralement une activité arginasique importante; on retiendra la présence de l'enzyme chez *Ophioglossum lusitanicum* L. dont la famille est considérée comme la fin d'un phylum d'origine mal déterminée et son absence chez les *Osmundaceæ* (*Osmunda regalis* L.). Dans ce dernier groupe la recherche de l'arginase mériterait d'être étendue à d'autres espèces. Enfin c'est chez les *Polypodiaceæ*, groupe en pleine évolution, que l'arginase est la plus répandue; son activité est particulièrement élevée dans *Aspidium aculeatum* Sw.

| Espèces étudiées. | Organes. | Arginase. | Uréase. |
|---|---|---|---|
| LYCOPODINÆ, SELAGINELLACEÆ : | | | |
| *Selaginella Martensii* Spring., *Selaginella caulescens* Spring., *Selaginella apus* Spring | Feuilles, tiges et racines adventives | 0 | + |
| LYCOPODINÆ, ISOETACEÆ : | | | |
| *Isœtes Duriæi* Bory | Feuilles stériles, gaines et racines | 0 | 0 |
| EQUISETINAE, EQUISETACEAE : | | | |
| *Equisetum maximum* L. | Feuilles, axes principaux, axes secondaires, rhizome | 0 | 0 |
| FILICINÆ, OPHIOGLOSSACEÆ : | | | |
| *Ophioglossum lusitanicum* L. | Feuilles et frondes | 1,17 | 0 |
| | Pétioles, rhizome, racines | Traces | 0 |
| FILICINÆ, OSMUNDACEÆ : | | | |
| *Osmunda regalis* L. | Feuilles stériles, rameaux secondaires, axes principaux | 0 | 0 |
| FILICINÆ, POLYPODIACEÆ : | | | |
| *Ceterach officinarum* Willd. | Feuilles sporulées, rachis | 0 | 0 |
| | Racines | 0 | + |
| *Asplenium Adiantum nigrum* L. | Feuilles sporulées | 5,1 | 0 |
| | Rachis | Traces | 0 |
| | Racines | 1,4 | + |
| *Asplenium Trichomanes* L. | Feuilles sporulées | 2,1 | 0 |
| | Feuilles non sporulées | 2,2 | 0 |
| | Rachis | 0 | 0 |
| | Racines | 2,3 | + |
| *Aspidium aculeatum* Sw. | Feuilles sporulées | 10,4 | 0 |
| | Feuilles non sporulées | 14,2 | 0 |
| | Rachis | 6,6 | 0 |
| | Rhizome | 1,4 | 0 |
| | Racines | 2,2 | 0 |
| *Polypodium vulgare* L. | Feuilles sporulées | 2,3 | 0 |
| | Feuilles non sporulées | 1,1 | 0 |
| | Rachis | 0 | 0 |
| | Rhizome | Traces | 0 |
| | Racines | 0 | + |
| *Scolopendrium officinale* Smith | Feuilles sporulées | 3,6 | 0 |
| | Rachis | 0,8 | 0 |
| | Rhizome, racines | 0 | + |
| *Pteridium Aquilinum* Kuhn | Feuilles sporulées, rachis | Traces | 0 |
| *Polystichum Filix-mas* Roth | Feuilles sporulées | 6,4 | + |
| | Feuilles non sporulées | 8,2 | + |
| | Rachis secondaires | 1,8 | 0 |
| | Rachis principaux | 0 | 0 |
| *Athyrium Filix-femina* Roth | Feuilles sporulées | 1,8 | + |
| | Rachis | 0,6 | 0 |

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) A. Kossel et H. D. Dakin, *Z. physiol. Chem.*, 41, 1904, p. 321; 42, 1904, p. 181.

(2) D. M. Greenberg, in *The enzymes*, Academic Press Inc., Publishers, New York, 1951.

(3) A. Kiesel, *Z. physiol. Chem.*, 60, 1909, p. 460.

(4) C. H. Stock, M. E. Perkins et L. Hellerman, *J. Biol. Chem.*, 125, 1938, p. 753.

(5) Y. Guitton, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1157.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, 3e cycle,*
*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques particularités de la polyphénoloxydase chez* Aspidium aculeatum *Sw.* Note (*) de Mme **Monique Malesset-Bras**, présentée par M. Raoul Combes.

La période d'induction qui intervient pendant l'oxydation du *p*-crésol peut être supprimée par élévation de température. L'oxydation du catéchol présente des caractères nettement différents de ceux attribués à l'enzyme déjà connue : il n'y a pas d'inactivation.

Le métabolisme des Ptéridophytes est encore assez mal connu, ces plantes ont été étudiées surtout au point de vue pharmacologique. La présence de substances phénoliques complexes a été montrée par les travaux de Boehm sur le rhizome de Fougère mâle. Les enzymes oxydant les substrats phénoliques n'ont pas été étudiées; je mentionnerai ici quelques propriétés de la polyphénoloxydase chez *Aspidium aculeatum* Sw.

L'enzyme catalyse deux réactions différentes : l'introduction d'un groupe hydroxyle en ortho d'un OH phénolique (activité monophénolase ou crésolase), l'oxydation de l'*o*-diphénol en quinone (activité *o*-diphénolase ou catécholase). De nombreux auteurs [1] admettent qu'il s'agit d'une enzyme complexe possédant deux centres actifs.

Les résultats donnés ici ont été obtenus avec les folioles dépourvues de spores, prélevées dans la moitié inférieure de la feuille. Le matériel est séché, dans le vide, sur $CaCl_2$ à température ordinaire. Les deux activités enzymatiques ont été étudiées par la méthode de Warburg; les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant :

| | Crésolase. | Catécholase. |
|---|---|---|
| Substrat | *p*-crésol | Pyrocatéchol |
| Concentration en substrat (*) | M/50 | M/10 |
| Tampon | Mac Ilvaine | Phosphates Sörensen |
| pH | 5,3 | 4,6 à 6 |
| Matériel végétal (mg) (**) | 20 | 20 |
| Température (°C) | 25 | 25 |
| Oscillations par minute | 81 | 81 |
| Durée en minutes | 50 | 40 |

(*) Concentrations finales dans le milieu de réaction.

(**) Dans le calcul de l'oxygène absorbé il est tenu compte de la consommation d'oxygène propre au matériel végétal, qui est de l'ordre de 30 µl en 1 h.

Les résultats conduisent à des conclusions différentes en ce qui concerne les deux activités crésolase et catécholase.

La *crésolase* présente des caractères déjà décrits par de nombreux chercheurs :

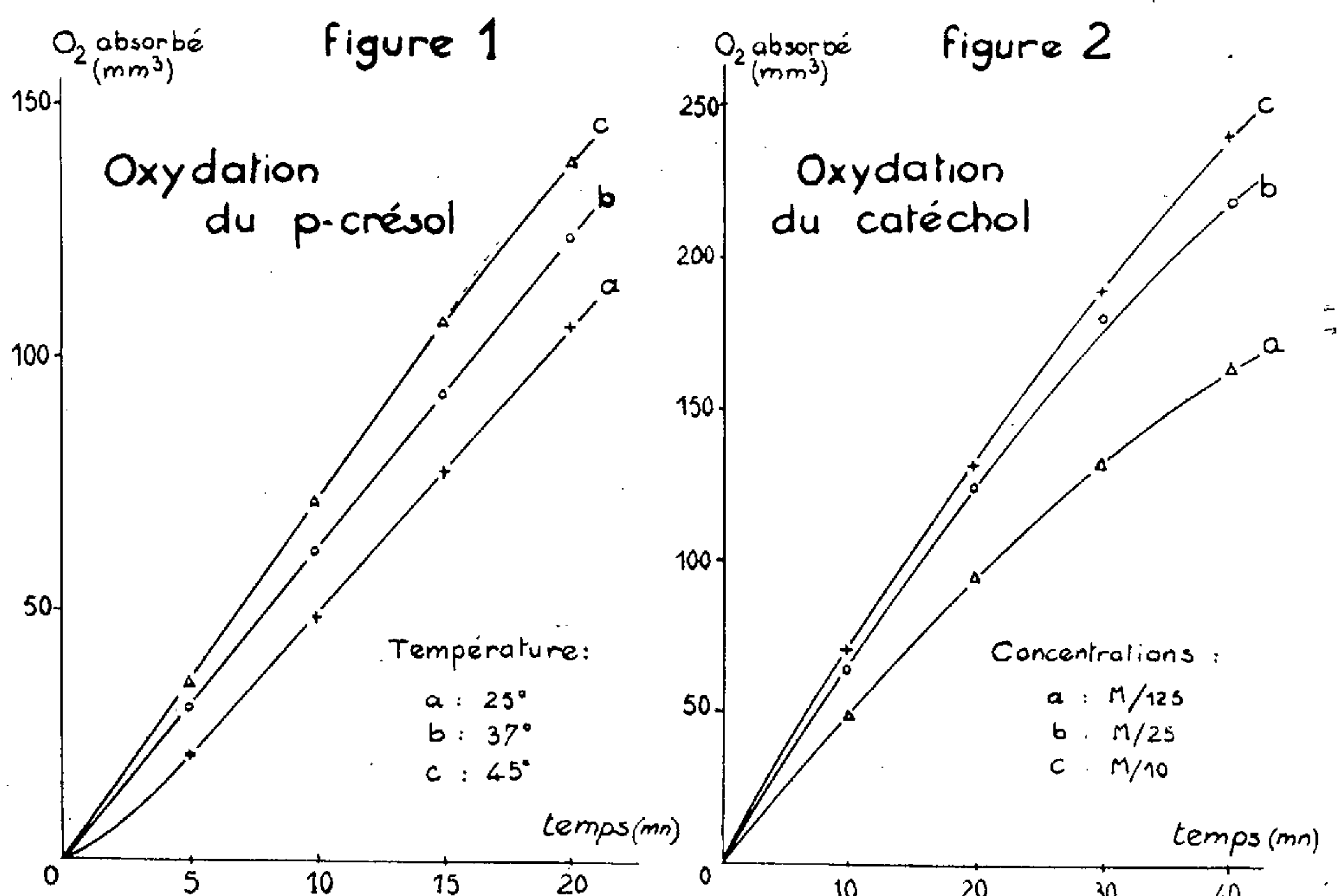
— Il existe un pH optimal : 5,3 pour cette enzyme.

— Après un certain temps, la réaction est linéaire et la vitesse d'oxydation est constante (*fig.* 1).

— Il se développe dans le milieu une coloration brun rouge.

J'ai pu faire, au cours d'une étude en fonction de la température, les remarques suivantes (*fig.* 1) : à 25° la réaction commence par une période d'induction; à 37° la réaction est linéaire dès le début; à 45° la vitesse de réaction est plus grande pendant les quinze premières minutes.

Les deux activités de l'enzyme sont en étroite relation, l'oxydation des *o*-diphénols par la catécholase est nécessaire à l'activité de la crésolase ([2]) : ceci implique l'existence d'une période d'induction. La présence dans ce matériel végétal de nombreux phénols, peut expliquer que celle-ci soit peu marquée. D'autre part, l'élévation de température, peut entraîner une disparition de cette période de latence, car elle stimule l'activité de la catécholase.




La *catécholase* présente des caractères bien différents de ceux attribués par les auteurs à cette enzyme. Conformément aux résultats donnés dans la littérature :

— Il n'existe pas de pH optimal, et la réaction est la même entre pH 4,6 et 6.

— Il apparaît au cours de la réaction une coloration noire attribuée à la formation de pigments mélaniques.

Mais quelles que soient les conditions expérimentales — vitesse d'agitation, concentration en substrat (*fig.* 2), température — je n'ai jamais pu mettre en évidence l'inactivation signalée par Asimov et Dawson ([3]). La courbe représentative des variations d'absorption d'oxygène en fonction

du temps n'est jamais une droite, la vitesse d'oxydation diminue constamment. L'absence d'inactivation a déjà été signalée par C. Lacave-Beauchamp (4) pour le catalyseur des racines de tomates.

Il ne faut pas écarter la présence possible d'autres enzymes attaquant les *o*-diphénols, et donc interférant avec la catécholase. L'étude des inhibiteurs, et des différents substrats de l'enzyme permettra peut-être d'apporter une explication plus satisfaisante, et fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) W. Franke, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 12, n° 1, 1960, p. 400.
(2) J. M. Nelson et C. R. Dawson, *Advanc. Enzymol.*, 4, 1944, p. 99.
(3) I. Asimov et C. R. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 820.
(4) C. Lacave-Beauchamp, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2924.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, 3e cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'importance de la transformation de l'acide glyoxylique provoquée par les Champignons Basidiomycètes; étude de quelques espèces communes.* Note (*) de M. **Jean-Claude Latché**, présentée par M. Raoul Combes.

La transformation de l'acide glyoxylique par les Champignons Basidiomycètes est un phénomène qui se révèle très général.

La transformation de l'acide glyoxylique par *Agaricus campester* est redevable de deux types de réaction : l'une de nature enzymatique (E), l'autre d'origine chimique (C). De nombreux Basidiomycètes possèdent des propriétés analogues à celle du champignon de couche et des déterminations quantitatives, effectuées selon le protocole adopté pour mesurer l'activité de ce dernier ([1]), permettent de définir l'importance du phénomène, sa fréquence, sa reproductibilité. Rappelons qu'on entend par T, la transformation totale exprimée en pour-cent d'acide glyoxylique disparu par rapport à la concentration initiale; par C, celle qui subsiste lorsqu'au préalable le végétal a été porté 30 mn à 100°, le terme E consistant en la différence T — C.

Certaines espèces se prêtent à une dissection facile et permettent une comparaison de l'activité des différentes parties du carpophore [Ch, chapeau; Ch (H), hyménium; Ch (Ps), partie stérile; St, stipe; Ee, échantillon entier]. Tel est le cas d'*Agaricus arvensis* étudié précédemment ([1]), des Bolets, des Lépiotes (tableau I).

Tableau I.

| | | T. | C. | E. |
|---|---|---|---|---|
| Bolétacées : | | | | |
| *Boletus calopus* Fr. | Ch (H) | 42,4 | 27,1 | 15,3 |
| | Ch (Ps) | 53,4 | 23,1 | 30,3 |
| | St | 36,5 | 22,2 | 14,3 |
| *Boletus edulis* Bull. ex Fr. | Ch (H) | 48,1 | 19,8 | 28,3 |
| | Ch (Ps) | 30,3 | 13,6 | 16,7 |
| | St | 26,9 | 12,5 | 14,4 |
| *Boletus erythropus* Fr. | Ch (H) | 22,3 | 14,2 | 8,1 |
| | Ch (Ps) | 12,1 | 12,1 | 0 |
| | St | 11,0 | 11,0 | 0 |
| *Ixocomus granulatus* (Lin. ex Fr.) Quél. | Ch (H) | 36,0 | 18,0 | 18,0 |
| | Ch (Ps) | 11,0 | 11,0 | 0 |
| | St | 9,1 | 9,1 | 0 |
| *Trachypus aurantiacus* (Bull.) Roq. | Ch (H) | 66,7 | 18,2 | 48,5 |
| | Ch (Ps) | 23,1 | 15,2 | 7,9 |
| | St | 18,9 | 10,6 | 8,3 |

| | | T. | C. | E. |
|---|---|---|---|---|
| *Trachypus carpini* (Sch.) | Ch (H) | 48,9 | 12,9 | 36,0 |
| | Ch Ps) | 18,6 | 9,5 | 9,1 |
| | St | 14,6 | 7,2 | 7,4 |
| *Xerocomus badius* (Fr.) Gilbert | Ch (H) | 25,2 | 14,2 | 11,0 |
| | Ch (Ps) | 17,8 | 9,3 | 8,5 |
| | St | 17,8 | 15,9 | 1,8 |
| *Xerocomus chrysenteron* (Bull. ex Fr.) Quél. | Ch (H) | 20,8 | 14,2 | 6,6 |
| | Ch (Ps) | 15,2 | 11,0 | 4,2 |
| | St | 10,6 | 10,6 | 0 |
| Lépiotées : | | | | |
| *Lepiota procera* (Fr. ex Scop.) Quél. | Ch (H) | 65,5 | 8,1 | 57,4 |
| | Ch (Ps) | 41,3 | 7,0 | 34,3 |
| | St | 47,7 | 6,2 | 41,5 |

L'examen de ces données montre, en dehors de la présence systématique « du ou des catalyseurs » responsables de la transformation de l'acide glyoxylique, l'existence de variations individuelles et, pour une même espèce, un comportement différent des tissus. D'une façon générale, c'est la partie fertile du carpophore qui présente l'activité maximale. Lorsque la transformation totale est relativement faible, on remarque très souvent une prédominance de la participation du phénomène chimique. Cette observation est également valable pour les Polyporacées étudiées et pour certaines espèces appartenant à d'autres groupes (tableau II).

Tableau II.

| | T. | C. | E. |
|---|---|---|---|
| Polyporacées : | | | |
| *Coriolus versicolor* (Lin. ex Fr.) Quél | 14,0 | 13,0 | 1,0 |
| *Coriolus zonatus* (Fr.) Quél | 6,8 | 6,8 | 0 |
| *Polypilus sulfureus* (Bul. ex Fr.) Karst | 3,8 | 3,8 | 0 |
| *Trametes gibbosa* (Pers.) Fr | 8,3 | 9,5 | - |
| Autres espèces : | | | |
| *Tremella mesenterica* Retz. ex Fr | 3,0 | 3,0 | 0 |
| *Russula fragilis* Pers. ex Fr | 8,7 | 8,7 | 0 |
| *Amanita pantherina* (DC. ex Fr.) Quél | 10,0 | 9,8 | ≠0 |
| *Laccaria laccata*, var. *amethystea* (Bull.) | 13,3 | 12,7 | ≠0 |
| *Tricholoma albobrunneum* (Pers. ex Fr.) Quél | 14,2 | 13,3 | ≠0 |

L'importance de l'état physiologique du carpophore sur ses possibilités réactionnelles est manifeste. On constate avec les échantillons âgés une diminution de l'activité totale et tout spécialement de la partie E de la transformation (tableau III).

Tableau III.

| | | T. | C. | E. |
|---|---|---|---|---|
| *Agaricus arvensis* | Jeune, Ch (H) | 39,7 | 27,6 | 12,1 |
| | Agé, » | 20,8 | 20,8 | 0 |
| *Hydnum repandum* Lin. ex. Fr. | Jeune, Ee | 31,9 | 8,9 | 23,0 |
| | Agé, » | 8,7 | 8,4 | ≠0 |

Les résultats d'analyse de récoltes portant sur deux années différentes (automnes 1959 et 1961) font apparaître des écarts plus ou moins marqués dans les valeurs obtenues. Parmi les espèces étudiées, celles mentionnées dans le tableau IV représentent des cas extrêmes.

TABLEAU IV.

| | | T. | C. | E. |
|---|---|---|---|---|
| *Psathyrella hydrophyla* (Bull.) Maire | Ch | 21,6 | 13,3 | 8,3 |
| | Ch | 26,5 | 13,1 | 13,4 |
| *Trachypus aurantiacus* (Bull.) Roq. | Ch (H) | 51,3 | 16,3 | 35,0 |
| | Ch (H) | 66,7 | 18,2 | 48,5 |
| *Lactarius piperatus* (Scop. ex Fr.) | Ch | 20,6 | 6,1 | 14,5 |
| | Ch | 15,1 | 8,2 | 6,9 |
| *Cantharellus cibarius* Fr. | Ch | 19,8 | 11,4 | 8,4 |
| | Ch | 23,5 | 14,2 | 9,3 |
| *Amanita muscaria* (Lin. ex Fr.) Quél. | Ch | 17,8 | 8,9 | 8,9 |
| | Ch | 21,4 | 12,9 | 8,5 |

La variabilité de ces résultats peut s'expliquer, tout au moins en partie, par les difficultés rencontrées dans l'appréciation de l'âge du carpophore. Les données précédentes montrent, en effet, une très nette modification des propriétés catalytiques du champignon en fonction de son évolution physiologique. Il semble, cependant, que ce soient les transformations enzymatiques qui présentent les plus larges fluctuations.

Enfin, des essais en cours sur *Agaricus campester* permettent d'affirmer qu'un processus de transamination intervient dans la transformation de l'acide glyoxylique.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) J.-C. LATCHÉ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1647.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, B. M. P. V. Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'anthracnose du Melon. Métabolisme comparé des acides aminés libres dans les différents organes des plantules saines et parasitées.* Note (*) de M. **André Touzé** présentée par M. Raoul Combes.

Les variations des formes d'azote aminé de la fraction soluble ont été étudiées dans les parties épicotylées, les cotylédons, les hypocotyles et les racines des plantules saines et parasitées par *Colletotrichum lagenarium* (Pass.) Ell. et Halst. Des différences importantes s'observent dans les teneurs en amides, en citrulline, en acides aminés dicarboxyliques et basiques.

L'analyse de la fraction aminée soluble extraite de la plante hôte (*Cucumis melo*, var. Cantaloup charentais) après l'installation de l'agent parasitaire, *Colletotrichum lagenarium*, a révélé l'existence de modifications quantitatives, parfois considérables, en certains de ses constituants ([1]). Les résultats de ces premières recherches poursuivies sur la plante entière sont complétés, dans cette Note, par l'étude du comportement des organes du végétal pris séparément, les racines, les hypocotyles, les cotylédons et les parties épicotylées étant prélevés sur des plantules récoltées au stade « deux feuilles ».

Les conditions de culture de la plante test, le Melon, et du champignon pathogène, de même que les conditions d'infection, de récolte, de stabilisation et de conservation du matériel végétal, restent identiques à celles précédemment fixées. Les acides aminés et les amides ont été séparés et dosés à l' « amino-acid analyzer Beckmann » sur une partie aliquote de la fraction azotée soluble totale ([1]).

Dans le tableau ci-après, figurent seulement les résultats concernant les composés dont les variations sont les plus importantes.

Quantité d'azote-α-aminé de l'aminoacide considéré en pour-cent de l'azote α-aminé total de 100 échantillons.

| | Parties épicotylées. | | | Cotylédons. | | | Hypocotyles. | | | Racines. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acides aminés | S. | P. | Δ. | S. | P. | Δ. | S. | P. | Δ. | S. | P. | Δ. |
| Acide aspartique... | 9,1 | 4,0 | — 57 | 10,0 | 5,7 | — 43 | 5,9 | 3,4 | — 42 | 7,6 | 5,8 | — 24 |
| Asparagine + glutamine.......... | 9,9 | 23,2 | +134 | 12,5 | 17,8 | + 42 | 9,5 | 24,2 | +155 | 13,3 | 12,4 | — 7 |
| Acide glutamique... | 11,3 | 6,2 | — 45 | 11,2 | 7,8 | — 30 | 9,1 | 10,2 | + 12 | 10,1 | 5,8 | — 42 |
| Citrulline......... | 4,8 | 19,1 | +298 | 1,8 | 11,6 | +544 | 1,5 | 14,1 | +840 | 4,4 | 12,4 | +182 |
| Lysine............ | 1,8 | 0,9 | — 50 | 3,7 | 1,4 | — 62 | 2,5 | 1,0 | — 60 | 3,5 | 3,6 | + 3 |
| Histidine.......... | 1,2 | 2,9 | +142 | 1,7 | 2,2 | + 29 | 0,7 | 3,6 | +414 | 3,4 | 7,9 | +132 |
| Arginine.......... | 0,9 | 2,5 | +178 | 1,8 | 2,8 | + 55 | 0,9 | 8,3 | +822 | 5,0 | 12,4 | +148 |

S, échantillon sain;
P, échantillon parasité;
Δ, différence en pour-cent, calculée par rapport aux plantes saines.

L'examen de ce tableau fait apparaître que l'installation du parasite entraîne des variations importantes dans les teneurs relatives des différents acides aminés; ces variations, à quelques exceptions près, se manifestent dans le même sens pour les différents organes considérés.

On observe :

— une diminution marquée des acides aminés dicarboxyliques, la teneur en acide aspartique étant la plus affectée;

— une forte augmentation des amides;

— une accumulation très importante de la citrulline;

— des variations concomitantes des acides aminés basiques : diminution de la lysine, augmentation de l'histidine et de l'arginine. Néanmoins, il faut remarquer que cette fraction basique ne représente qu'un pourcentage relativement faible de l'azote α-aminé total.

De plus, la répartition quantitative des acides aminés libres dans les parties épicotylées présente un très grand parallélisme avec celle constatée dans les plantules entières.

Ce sont les hypocotyles qui accusent les différences les plus fortes; l'importance des symptômes externes présentés par ces organes le laissait d'ailleurs présager.

Les racines semblent être les moins touchées, le sol les protégeant contre l'action directe du parasite. Il serait cependant hasardeux de tirer des conclusions définitives sur les racines, car malgré le soin apporté à leur récolte il et difficile d'affirmer que cette dernière soit intégrale.

Par ailleurs, d'autres acides aminés, tels que l'alanine, l'hydroxylysine, l'acide γ-aminobutyrique, l'ornithine, non envisagées ici, présentent aussi des fluctuations notables.

L'interprétation immédiate de ces résultats, obtenus au stade où les organes présentent les symptômes d'une infection grave, apparaît difficile. Existe-t-il une utilisation préférentielle de certains amino-acides par le pathogène? Y a-t-il une exaltation ou un blocage des systèmes enzymatiques de dégradation ou de synthèse des constituants de l'hôte? L'étude de l'évolution des acides-aminés en fonction du temps d'infection, actuellement en cours, devrait permettre d'apporter quelques éclaircissements sur la cause de ces altérations métaboliques.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) A. Touzé, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2114.

*(Laboratoire de Physiologie végétale, B. M. P. V., Faculté des Sciences, Toulouse.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence du calcaire sur le métabolisme des acides organiques chez des plantes calcicoles, calcifuges et indifférentes.* Note (*) de M^me **Françoise Lattes**, présentée par M. Raoul Combes.

Le calcium provoque suivant les plantes étudiées, des perturbations différentes dans le métabolisme des acides organiques, spécialement dans le taux des acides du cycle citrique. Chez les plantes qui ne sont pas indifférentes, il provoque une augmentation de l'acide malique et surtout de l'acide citrique dans les plantes sensibles à la chlorose.

Le calcium provoque chez les plantes sensibles à la chlorose des altérations profondes dans le métabolisme minéral [1], mais aussi dans le métabolisme général de la plante, en particulier des acides organiques [2].

Ce problème de l'influence du calcium ne doit pas être limité aux plantes sensibles à la chlorose. Il est intéressant de l'élargir le plus possible et de voir comment il se pose non seulement pour une plante calcifuge, mais aussi pour les plantes calcicoles et indifférentes. Nous l'avons abordé pour le déséquilibre minéral d'une plante calcifuge, *Lupinus albus* [3] et pour d'autres plantes calcifuges, calcicoles et indifférentes [4].

Nous présentons ici quelques résultats sur le déséquilibre des acides organiques. Cette étude concerne :

1° Le *Lupinus albus* cultivé avec des solutions nutritives de plus en plus riches en calcium;

2° Deux espèces de Vigne, l'une calcifuge, *Vitis riparia*, l'autre calcicole *Vitis Berlandieri* récoltée sur terrain pauvre ou riche en calcaire;

3° des plantes récoltées dans un site répondant à ce problème écologique : dans la Montagne Noire, sur le granit de Montolieu, un banc calcaire du Thanétien offre la juxtaposition de deux terrains, l'un siliceux, l'autre calcaire. Sur ces deux terrains nous avons récolté une plante considérée comme indifférente au calcaire : *Achillea millefolium*. Nous avons enfin récolté des espèces d'une même famille que nous avons pu trouver sur les deux terrains, les unes considérées comme calcicoles, *Lavandula latifolia*, *Spartium junceum*, les autres comme silicicoles, *Lavandula Stœchas*, *Sarothamnus scoparius*, pour essayer de voir si nous y trouvions, du point de vue des acides organiques, quelque ressemblance.

L'acidité totale augmente nettement dans le Lupin chlorosé et dans les feuilles de Vigne récoltées sur terrain calcaire. Par contre, l'Achillée ne semble pas perturbée par le calcaire et son acidité organique totale reste stable (tableau I).

Nous nous sommes demandée si cette augmentation de l'acidité était proportionnelle à chacun des acides étudiés ou s'il y avait des variations dans ces proportions.

TABLEAU I.

*Acidité organique totale exprimée en milliéquivalents pour* 100 g *de poids frais, sur terrain pauvre* (I) *et riche* (II) *en calcium.*

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Cotylédons : | | |
| *Lupinus albus* | 1,1 | 3,8 |
| Feuilles : | | |
| *Lupinus albus* | 34 | 46 |
| *Vitis Berlandieri* | 93 | 120 |
| *Achillea millefolium* | 48 | 44 |

*L'acide citrique :* Comme l'a signalé Iljin ([2]), nous avons observé dans le Lupin chlorosé l'augmentation de l'acide citrique par rapport aux autres acides. Cette augmentation ne semble pas se produire dans les feuilles de Vigne calcicole ou d'Achillée récoltées sur terrain pauvre ou riche en calcaire. Cependant, l'acide citrique est plus abondant dans les espèces calcicoles (*Lavandula latifolia, Spartium junceum et Vitis Berlandieri*), que dans les espèces calcifuges (*Lavandula Stœchas, Sarothamnus scoparius* et *Vitis riparia*) (tableau II).

TABLEAU II.

*Proportion de chacun des acides organiques exprimée en pourcentage de l'acidité totale, sur terrain pauvre* (I) *et riche* (II) *en calcium.*

| | | Acides. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Citrique. | Malique. | Succinique. | Malonique. | Tartrique. | Autres acides. |
| Cotylédons : | | | | | | | |
| *Lupinus albus* | I | 27,3 | 50 | 1,2 | 18,8 | – | 2,7 |
| | II | 42 | 47 | 0,9 | 9 | – | 1,1 |
| Feuilles : | | | | | | | |
| *Lupinus albus* | I | 3,3 | 92,2 | 1,2 | 2,7 | – | 0,6 |
| | II | 4,4 | 91 | 1 | 2,6 | – | 1 |
| *Vitis Berlandieri* | I | 2,6 | 45,6 | 0,9 | – | 50 | 0,9 |
| | II | 2,2 | 78 | 1,4 | – | 15,7 | 2,7 |
| *Lavandula Stœchas* | I | 14,5 | 34,2 | 17,6 | 7,8 | 22 | 3,9 |
| *Lavandula latifolia* | II | 29,7 | 31,4 | 14,7 | 7,6 | 15 | 1 |
| *Achillea* | I | 14 | 74 | 7,7 | 2,7 | – | 1,6 |
| | II | 14,3 | 70 | 10,5 | 3 | – | 2,2 |
| Tige chlorophyllienne : | | | | | | | |
| *Sarothamnus* | I | 15 | 19,2 | 3,3 | 62 | – | 0,5 |
| *Spartium* | II | 23,6 | 23,8 | 3,10 | 48,6 | – | 0,9 |
| Fleur : | | | | | | | |
| *Lavandula Stœchas* | I | 12,3 | 46,4 | 7,4 | 7,7 | 23,6 | 2,6 |
| *Lavandula latifolia* | II | 19,9 | 45 | 5 | 7,9 | 20,8 | 1,4 |

*L'acide malique :* Si nous considérons les pourcentages des acides entre eux, nous trouvons, comme l'a encore signalé Iljin, une légère diminution de l'acide malique dans les feuilles chlorotiques, mais cette diminution

n'apparaît plus, si nous considérons le nombre de milliéquivalents d'acide malique contenus dans 100 g frais de feuilles saines ou chlorosées, et nous observons alors une nette augmentation de l'acide malique que masquait l'augmentation plus importante encore de l'acide citrique. Cet accroissement de l'acide malique avec le calcium se retrouve dans les feuilles de Vigne calcicole et d'Achillée récoltées sur terrain calcaire. Par contre, le taux d'acide malique ne semble pas varier entre les deux espèces calcicole et calcifuge de Lavande.

*L'acide succinique* diminue légèrement dans le Lupin chlorosé; par contre, il paraît plus abondant dans les feuilles de Vigne et d'Achillée récoltées sur terrain calcaire.

*L'acide malonique* diminue sur sol calcaire dans les feuilles de Lupin, de Lavande, et les tiges chlorophylliennes de *Spartium junceum*; il reste constant dans les feuilles d'Achillée.

*L'acide tartrique* surtout abondant dans les feuilles de Vigne et dans les Lavandes, diminue nettement lorsque le calcium augmente dans le sol.

Ainsi donc, le calcium paraît susceptible d'apporter des perturbations dans le taux des acides organiques. Ces perturbations portent surtout sur les acides du cycle citrique qui, la plupart du temps, augmentent, tandis que diminuent les autres tels que l'acide malonique et l'acide tartrique. Tandis que chez les calcicoles, le calcium fait augmenter les acides malique et succinique, celui-ci diminue dans les feuilles calcifuges tandis que l'acide citrique augmente plus encore que l'acide malique. En face de ces changements, l'Achillée demeure indifférente et l'on peut tout au plus discerner une légère augmentation de l'acide succinique.

Il semble donc que le calcium n'a sur les acides organiques qu'une influence indirecte dont il est encore difficile de préciser les modalités par suite de la diversité de réaction des plantes étudiées.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) P. Gouny et M. Mazoyer, *Ann. I. N. R. A.*, 4, 1953, p. 561-598.
(2) W. S. Iljin, *Plant and Soil*, 3, 1951, p. 339-351.
(3) F. Lattes, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1900.
(4) J. Carles, F. Lattes et J. Magny, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3035.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides organiques de la Vigne et leurs gradients.* Note (*) de M. **Jules Carles** et Mlle **Anne Alquier-Bouffard**, présentée par M. Raoul Combes.

La comparaison des divers taux d'acides organiques dans l'ensemble que forment la feuille et le raisin révèle l'existence de gradients assez nets pour suggérer le lieu de provenance de ces acides.

Les acides organiques de la Vigne sont assez nombreux et très différents dans leur localisation et leur comportement. En dehors des trois acides malique, tartrique et citrique qui sont assez bien connus grâce aux travaux de Genevois, Ribéreau-Gayon et Peynaud (1), il en existe beaucoup d'autres tels que le succinique, le fumarique, le quinique, le shikimique, le glycérique, le malonique, le citramalique, l'oxalique, le glycuronique, etc.

Quelques-uns de ces acides ne se trouvent que dans certains organes; d'autres sont saisonniers ou du moins le paraissent par suite de leur diminution au-dessous de la limite inférieure où il est possible de les doser.

L'un des plus curieux est l'acide citramalique. Il a été trouvé dans la rafle, mais à des taux très faibles qui n'atteignent jamais 1 % de l'acidité organique totale. Il apparaît aussi dans les grains sous forme de traces à peine discernables; il a été impossible de le mettre en évidence dans le moût, mais il réapparaît en quantités appréciables dans le vin (2).

L'acide glycérique est nettement plus important et plus régulier : il abonde (dépassant 1 % de l'acidité totale) dans les feuilles, surtout quand elles arrivent à leur plein développement, lorsqu'est actif, grâce à la photosynthèse, le cycle des cétoses dont il est un des produits.

L'acide shikimique a un comportement voisin de l'acide quinique. Comme dans le Pêcher (3), ce dernier abonde au cours des premiers stades de la végétation; il diminue progressivement et disparaît en fin de saison. A ce moment, l'acide malonique apparaît : d'abord à l'état de traces dans le limbe des feuilles, il devient, pendant l'hiver, assez abondant dans les sarments pour représenter 0,5 % de l'acidité organique totale. Il est probablement un produit de dégradation de l'acide quinique, ainsi d'ailleurs que l'acide citrique (4). Ce dernier augmente considérablement dans le sarment lorsque l'acide quinique diminue.

Il est intéressant de considérer les taux des acides organiques et de les comparer entre eux dans les organes voisins pour voir si nous découvrons entre ces taux quelques gradients.

C'est ici que se pose le problème de l'établissement de ces taux. Le taux d'acide malique, par exemple, par rapport au poids frais présente un certain intérêt du point de vue chimique, puisqu'on peut prévoir combien il faudra de matière première pour s'en procurer telle quantité, mais ne signifie

pas grand chose du point de vue physiologique, puisque l'acide malique est toujours en solution dans l'eau dont la proportion peut varier du simple au double suivant les organes. Bien que les acides organiques ne soient pas également répartis dans toute l'eau qui s'évapore lorsqu'on fait le poids sec, il n'est pas douteux qu'on est plus près de la réalité physiologique en faisant la relation des acides organiques avec l'eau qu'en la faisant avec le poids sec.

Parmi les dosages effectués sur la Vigne au cours de l'année 1961, à la suite de chromatographies sur colonnes de célite et de résine, voici, calculés par rapport au poids d'eau contenue dans les tissus, les taux de certains acides organiques dans le limbe des feuilles, le pétiole, le sarment, la rafle et les grains, soit l'ensemble des organes vivant au même niveau, sur le même nœud.

*Taux des acides organiques de la Vigne en milliéquivalents pour 100 g d'eau des tissus.*

| | | Acides. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Acidité totale. | Malique. | Tartrique. | Citrique. | Succinique. | Fumarique. | Glycérique. | Quinique. | Shikimique. |
| Août : | | | | | | | | | |
| Limbe ..... | 61,5 | 43,5 | 13,5 | 2,30 | 0,7 | 0,4 | 0,8 | 0,55 | – |
| Pétiole..... | 55,0 | 33,0 | 15,5 | 1,95 | 0,55 | 0,25 | 0,35 | 3,6 | – |
| Sarment.... | 48,5 | 13,5 | 23,5 | 8,25 | 0,6 | 0,3 | 0,45 | 0,8 | 0,15 |
| Rafle....... | 38,0 | 12,5 | 20,0 | 1,25 | 0,15 | – | 0,50 | 1,1 | 1,9 |
| Grains ..... | 17,8 | 7,5 | 8,4 | 0,45 | 0,1 | 0,05 | 0,3 | – | 0,2 |
| Septembre : | | | | | | | | | |
| Limbe ..... | 86 | 39,5 | 35 | 6,4 | 0,6 | 0,3 | 1,5 | 1,1 | – |
| Pétiole..... | 77 | 37 | 34 | 3,5 | 0,75 | – | – | 3,2 | – |
| Sarment.... | 109 | 29,5 | 50 | 19,5 | 2,3 | – | 1,0 | 1,0 | – |
| Rafle....... | 67 | 23 | 31 | 4,0 | 0,8 | – | 0,5 | 0,7 | 0,7 |
| Grains...... | 18 | 5 | 12 | 0,95 | 0,05 | – | 0,05 | – | – |

Au début d'août, au moment de la véraison, après une période relativement sèche, le taux global des acides organiques s'étage en une série qui descend graduellement depuis le limbe (61,5 méquiv) en passant par le pétiole (55 méquiv), le sarment (48,5 méquiv) et la rafle (38 méquiv) jusqu'aux grains (17,8 méquiv). Nous trouvons la même série, graduellement descendante, pour l'acide malique (43,5, 33, 13,5, 12,5 et 7,5).

L'acide tartrique se présente avec une allure assez différente : son taux culmine dans le sarment (23,5 méquiv) et diminue progressivement jusqu'au limbe (15,5 et 13,5 méquiv) d'un côté et jusqu'aux grains (20 et 8,4 méquiv) de l'autre.

Cette situation se modifie légèrement pour l'acide citrique et l'acide succinique : le taux le plus important se situe toujours dans le sarment (8,25 méquiv pour le citrique), mais le limbe (2,30 méquiv) est plus riche que le pétiole (1,95 méquiv).

Un autre aspect encore est présenté par l'acide quinique : le taux le plus élevé est celui du pétiole. Ceci nous révèle un comportement identique à celui des cations (potassium, calcium et magnésium) qui proviennent des racines et paraissent arriver sans encombre jusqu'à l'entrée du limbe : le pétiole est de 3 à 5 fois plus riche que le limbe. La rafle présente le même enrichissement et l'acide quinique ne se trouve dans les grains qu'à l'état de traces.

Cette situation se maintient à la maturité pour les acides malique, quinique et citrique, mais elle évolue différemment pour les acides succinique et tartrique et pour la somme des acides qui prend l'allure de l'acide citrique.

Ainsi donc, dans la mesure où l'on peut dire que les taux les plus élevés indiquent le point de formation ou d'arrivée des substances, il semblerait que l'acide malique et l'acide glycérique se répandent dans la plante à partir des limbes, tandis que l'acide quinique, l'acide tartrique et l'acide shikimique proviendraient de la tige ou des racines; d'autres enfin tels que l'acide citrique ou l'acide succinique auraient une double origine.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) G. Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3481; E. Peynaud, *Bull. Physiol. vég.*, 4, 1958, p. 34; L. Genevois, *Bull. Physiol. vég.*, 4, 1958, p. 37.

(2) J. Carles, M. Lamazou-Bedbeder et R. Pech, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2160.

(3) A. Schneider, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2029.

(4) J. Carles et F. Lattes, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 447.

*(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.)*

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Isolement d'un nouvel hétéroside flavonique. L'« alliaroside » des feuilles de l'*Alliaria officinalis *Andrz.*, (*Crucifères*). Note de MM. **René-Raymond Paris** et **Pierre Delaveau**, présentée par M. René Souèges.

Des feuilles fraîches de l'Alliaire officinale a été isolée une substance cristallisée présentant les réactions colorées des flavonoïdes. D'après l'action des acides minéraux, les produits de dégradation alcaline et le spectre infrarouge, il s'agirait d'un hétéroside difficilement dédoublable correspondant à une hexitylapigénine, pour lequel est proposé le nom d'« alliaroside ».

A côté des hétérosides soufrés, étudiés par l'un de nous [1], existe dans l'Alliaire un flavonoïde qu'on peut caractériser par chromatographie sur papier. Dans les divers organes examinés, feuilles radicales de la plante au stade rosette, feuilles caulinaires, tiges, sommités fleuries chez la plante montée en seconde année de végétation, la teneur de ce flavonoïde est faible. Pourtant il a pu être isolé des feuilles caulinaires, par extraction au moyen de l'alcool éthylique bouillant, distillation du solvant et reprise par l'eau du résidu [2]. Le rendement est de 1,5 g de produit brut pour 1,8 kg de feuilles fraîches.

Après purification par recristallisation dans l'alcool à 30°, le flavonoïde se présente sous l'aspect de très fines aiguilles de couleur jaune pâle, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans les alcools méthylique et éthylique, insoluble dans l'éther, $F_{inst}$ 260-262°

Le spectre d'absorption en lumière ultraviolette présente deux maximums à 272 et 335 mμ (solution alcoolique à 1/25 000 dans l'alcool éthylique) se montrant proche du spectre de l'apigénine. Le spectre d'absorption en lumière infrarouge présente des bandes à 3, 6,1, 6,2, 7,3, 7,8, 8, 8,4, 9,2, 9,6, 10,1, 11,2, 11,9, 12,9 et 13,8 μ.

En chromatographie sur papier, ce flavonoïde fournit une tache ayant en lumière ultraviolette une fluorescence brun jaune. Avec les solvants suivants : *a.* alcool N-butylique, acide acétique, eau (4-1-5); *b.* alcool isoamylique-hexane, acide acétique, eau (3-1-3-3-); *c.* acétate d'éthyle, acide formique, eau (10-2-3) [3]; *d.* alcool isopropylique, acide acétique, eau (2-5-5), les $R_f$ respectifs sont : 0,35, 0,20, 0,67 et 0,86. Le pouvoir rotatoire mesuré dans la pyridine est $[\alpha]_D - 66°$ ($c\,\% = 1{,}13$).

Le flavonoïde présente les réactions colorées suivantes : jaune intense avec les alcalis, gris vert avec le chlorure ferrique en solution alcoolique, jaune orangé avec l'acide chlorhydrique et le magnésium (réaction dite de la cyanidine). Une solution aqueuse d'acétate basique de plomb fournit un précipité jaune. L'addition à des cristaux de flavonoïde d'anhydride acétique et d'acide sulfurique fait apparaître une intense fluorescence bleu vert durable. Ainsi la substance isolée présente les réactions des flavones vraies.

Plusieurs essais d'hydrolyse, notamment avec l'acide sulfurique N et 2N, à 95° environ sont restés sans résultats concluants; il n'est pas possible de caractériser avec certitude le produit réducteur qui s'est formé (en petite quantité), tandis que le flavonoïde initial est partiellement modifié : plusieurs taches apparaissent alors en chromatographie.

Par fusion alcaline avec de la potasse, à 240°, selon une technique proposée par l'un de nous ([5]), on met aisément en évidence par chromatographie sur papier (acide acétique à 2,5 et 15 % dans l'eau) et sur plaque de silicagel [toluène-acétate d'éthyle-alcool méthylique (6-8-2)] deux substances identifiées au phloroglucinol et à l'acide parahydroxybenzoïque. La structure de base est donc une trihydroxy-5.7.4'-flavone ou apigénine.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants : C %, 50,59-50,72; H %, 5,62-5,80 en accord avec les valeurs calculées pour la formule $C_{21}H_{22}O_{11}$, 2,5 $OH_2$, C %, 50,95; H %, 5,45. Ce flavonoïde est hygroscopique et fixe rapidement 6 à 8 % d'eau après dessiccation. Le dérivé acétylé préparé à froid par action de l'anhydride acétique additionné d'un centième de son poids d'acide sulfurique, purifié par recristallisation dans l'alcool à 3oc, puis dans le benzène, est constitué par des aiguilles blanches très fines F 194-196°. Après saponification au moyen de la potasse alcoolique, l'acide acétique libéré correspond à une teneur de 36,8 % dans le produit acétylé, se rapprochant de la valeur théorique de 40,3 % pour un dérivé hexaacétylé. L'indice de méthoxy est nul.

En définitive, le flavonoïde isolé apparaît comme un hétéroside difficilement hydrolysable, dérivé de l'apigénine, hexityl-8-apigénine et proche de la vitéxine ([2]), dont il se distingue notamment par les valeurs de $R_f$ dans les divers solvants. Nous proposons de lui attribuer le nom d' « alliaroside ». Cette catégorie de C-glucosides, présente chez les Verbénacées (*Vitex*), les Légumineuses (*Sarothamnus*, *Cytisus*, *Lespedeza*), les Flacourtiacées (*Aphloia*), les Caryophyllacées (*Saponaria*), les Polygonacées (*Polygonum*), les Renonculacées (*Adonis*), n'avait pas encore été mise en évidence chez les Crucifères.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) P. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1903.

([2]) W. H. EVANS, MC GOOKINS, L. JURD, A. ROBERTSON et W. R. N. WILLIAMSON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3510.

([3]) L. HÖRHAMMER, H. WAGNER, H. NIESSHLAG et G. WILDI, *Archiv. Pharm.*, 292, n° 64, 1959, p. 380.

([4]) R.-R. PARIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443.

([5]) R.-R. PARIS et A. STAMBOULI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1659.

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude du noyau préoptique de la Perche* (Perca fluviatilis *L.*) *au microscope électronique*. Note (*) de MM. **Ernest Follenius** et **Aimé Porte**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Étude descriptive des neurones du noyau préoptique de la Perche. Les granules de neurosécrétion (diamètre : environ 1150 Å) s'individualisent dans la partie centrale de la cellule au voisinage d'amas golgiens dispersés. Les granules ne subissent pas d'accroissement au cours de leur trajet intraxonal. La présence de plusieurs synapses axo-neuronales montre que ces neurones neurosécrétoires sont en relation avec d'autres parties du système nerveux et que des stimulus peuvent, soit intervenir dans une régulation de l'élaboration neurosécrétrice, soit être transmis vers l'hypophyse.

Les méthodes histologiques et histochimiques classiques ont permis de définir l'activité neurosécrétoire de certains neurones du noyau préoptique. Les premières observations de Scharrer (1928) [1] faites sur le noyau préoptique des Téléostéens ont été complétées et étendues à l'ensemble des Vertébrés.

Les résultats obtenus laissent cependant subsister un certain nombre de problèmes que la microscopie électronique permet d'aborder. Les aspects morphologiques de l'élaboration neurosécrétoire restent à préciser ainsi, que l'origine et la nature des inclusions nucléaires et des grandes vacuoles cytoplasmiques décrites en Histologie classique [2]. La régulation de l'activité neurosécrétoire en fonction de certains stimulus externes, surtout mise en évidence chez les Vertébrés supérieurs [3], [4], [5] mais également chez certains Vertébrés inférieurs [5], pose le problème de l'existence de liaisons axoneurales au niveau du noyau préoptique.

L'ultrastructure des neurones à fonction neurosécrétoire a été étudiée par Barry [6] chez les Mammifères, par Murakami [7] chez les Reptiles, et par Palay [8] chez un poisson téléostéen : *Carassius auratus*.

Dans les neurones de la partie magnocellulaire du noyau préoptique de la Perche, le cytoplasme présente deux zones concentriques distinctes. La zone périphérique contient de nombreuses citernes ergastoplasmiques plus ou moins dilatées, remplies d'un matériel faiblement osmiophile (*fig.* 1). Ces structures correspondent au corps de Nissl. Dans la plupart des neurones le système ergastoplasmique est surtout développé au pôle cellulaire opposé au départ de l'axone. Le développement de l'ergastoplasme varie dans les différents neurones. L'association de sacs ergastoplasmiques considérablement dilatés (*fig.* 4) correspond aux vacuoles claires décrites en histologie classique.

Le passage vers la zone centrale est progressif : les sacs ergastoplasmiques diminuent de volume et prennent une forme tubulaire ou vésiculaire. Le cytoplasme est très riche en grains de Palade libres et contient des mitochondries allongées (*fig.* 2).

*Données techniques* * Fixation Palade. Inclusion : méthacrylate de Bu/Me. Observation Siemens Elmiskop I.

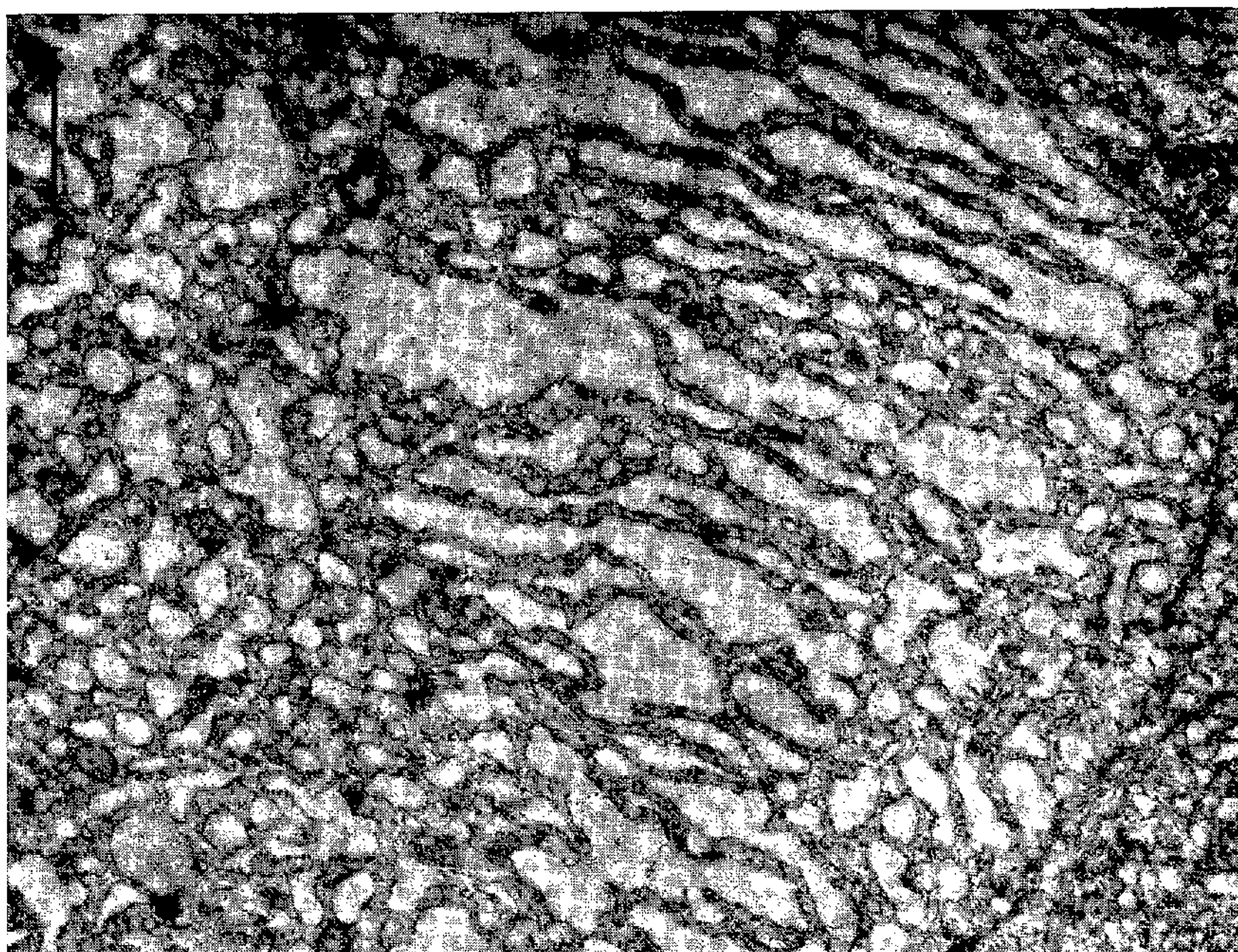


Fig. 1. — Zone externe d'un neurone du NPO de la Perche, structures ergastoplasmiques (G × 30 000.)

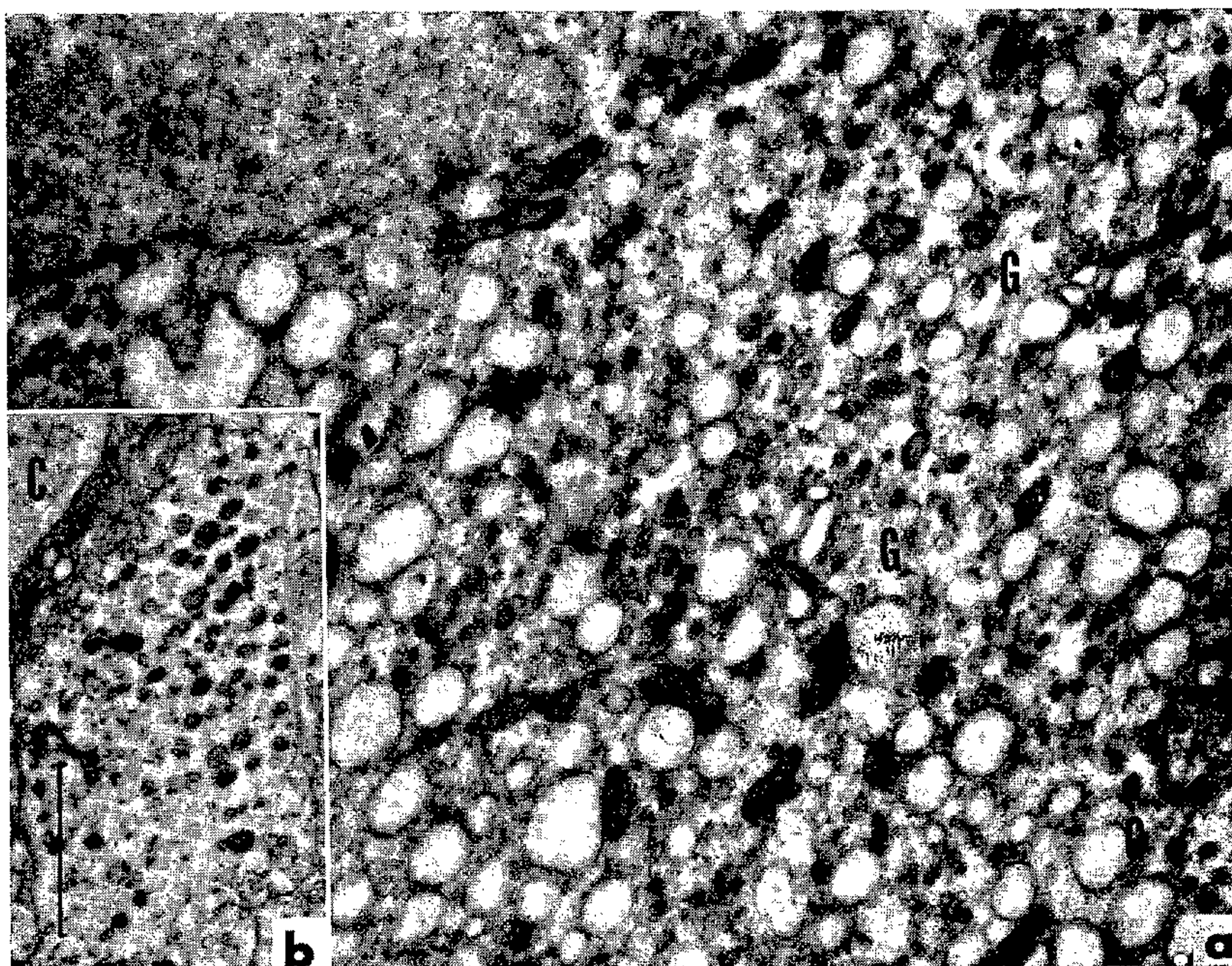



Fig. 2 *a*. — Zone centrale avec amas de granules de neurosécrétion typiques. Complexes golgiens. (G × 30 000.)

Fig. 2 *b*. — Terminaison nerveuse crinophore au niveau d'un capillaire du lobe nerveux du même sujet. C, lumière du capillaire. (G × 30 000.)

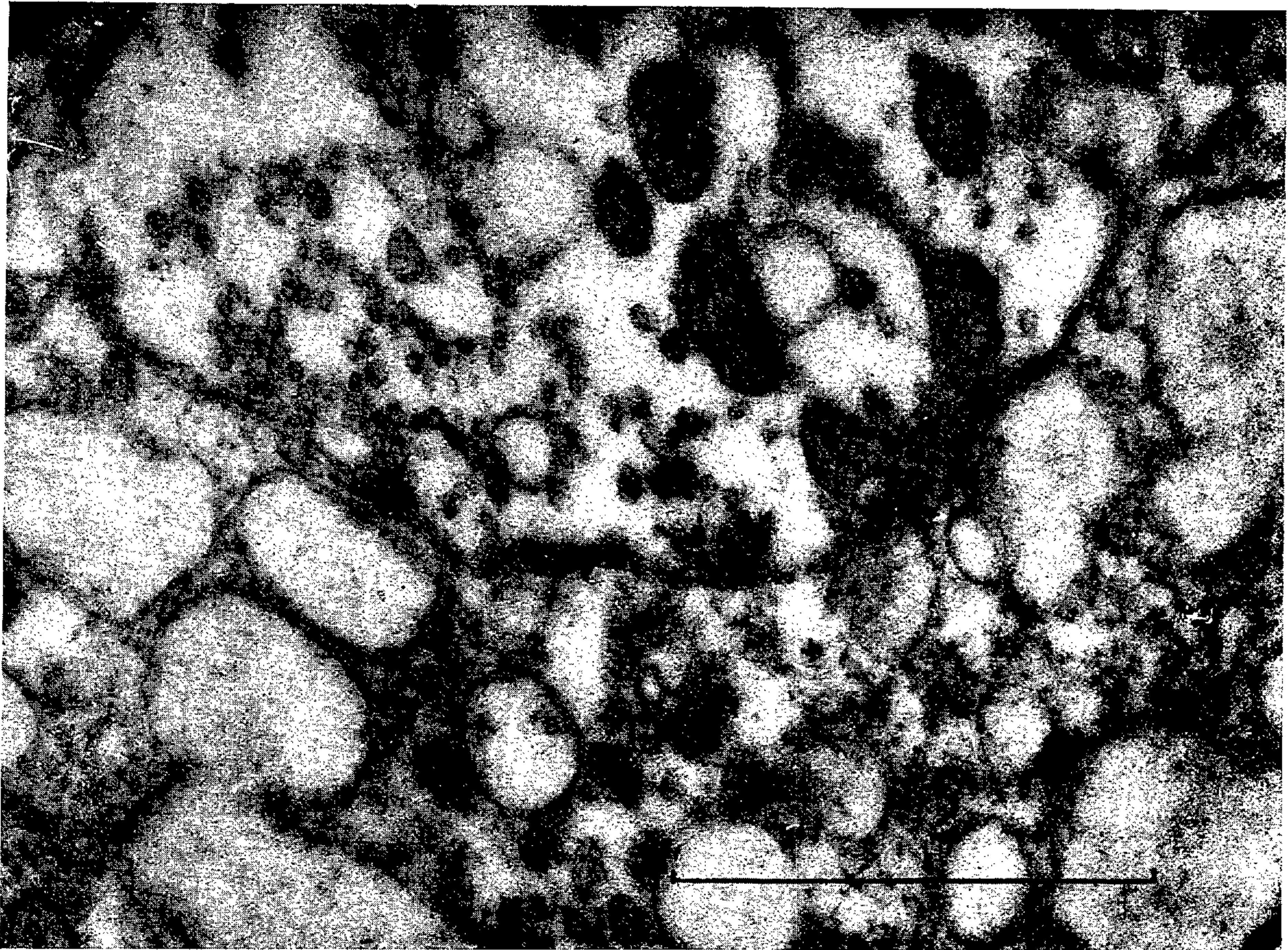


Fig. 3. — Synapse axo-neuronale au niveau d'un neurone du noyau préoptique. (G × 60 000.)

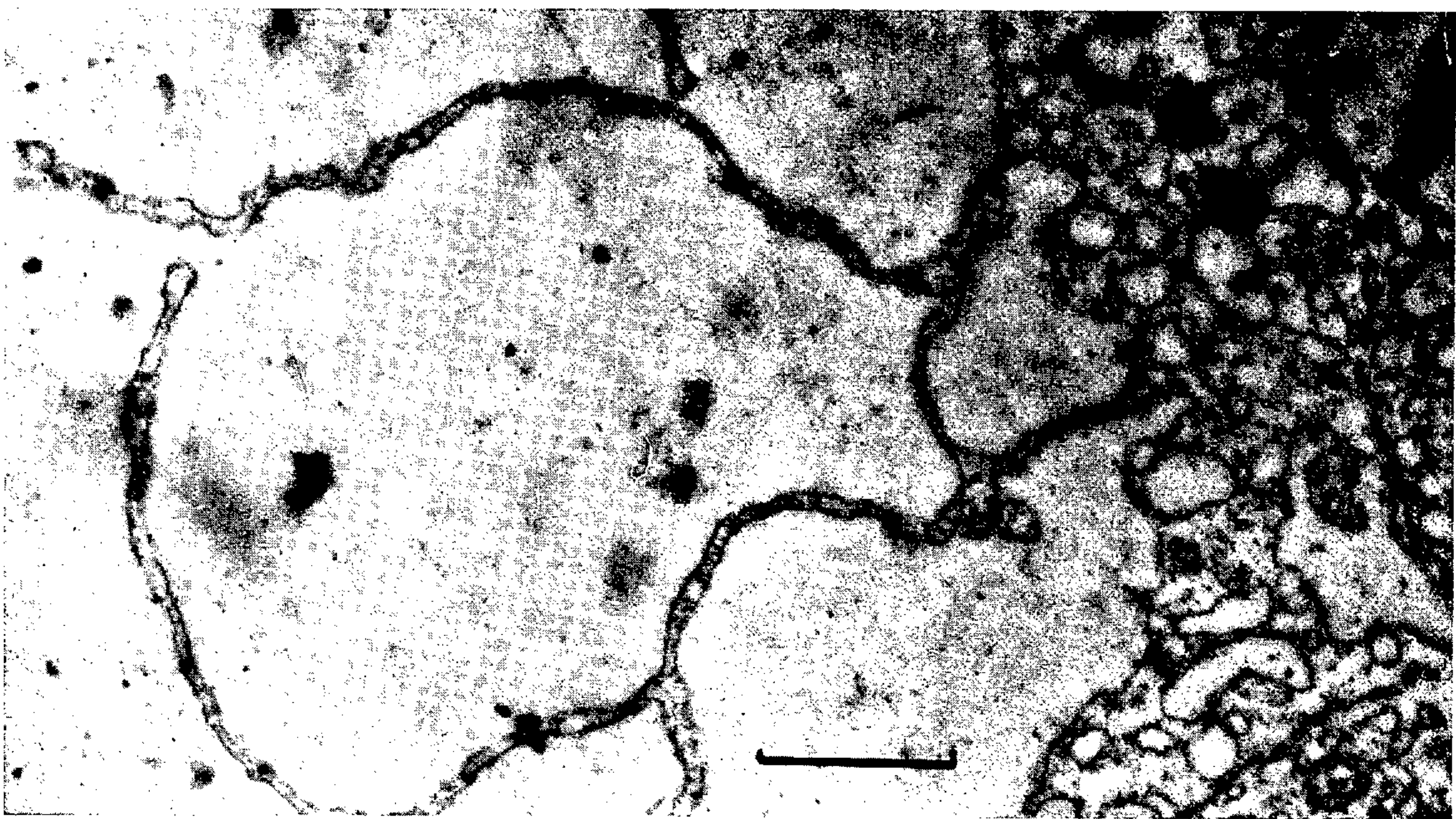


Fig. 4. — Citernes ergastoplasmiques dilatées qui correspondent aux vacuoles claires. (G × 21000.)

Les granules de neurosécrétion s'individualisent dans la zone centrale du cytoplasme. Des amas de granules de neurosécrétion typiques, associés à des éléments golgiens, sont dispersés dans la région centrale de la cellule. L'appareil de Golgi forme une sorte de réseau dans toute la zone centrale. Il apparaît sous forme de complexes disséminés qui semblent constituer autant de centres formateurs de la neurosécrétion (*fig.* 2). L'origine golgienne du neurosécrétat est admise aussi bien chez les Invertébrés que chez les Vertébrés ([9]) mais Palay ([8]) n'envisage une origine golgienne que pour les fines granulations. Les grains plus volumineux dériveraient des corps multivésiculaires. Chez la Perche, les corps multivésiculaires sont rares et n'interviennent pas dans la genèse de la neurosécrétion. On ne trouve pratiquement que des granules de petite taille, d'un diamètre moyen de 1150 Å environ. La taille et la densité de ces granules ne diffèrent pas sensiblement dans le neurone et dans la partie terminale de l'axone (*fig.* 2 *b*).

La mesure de 100 grains élémentaires spécialement choisis dans un neurone du noyau préoptique et de 100 granules situés dans la partie terminale des axones crinophores du même individu fournit des valeurs très voisines : 1150 et 1230 Å. L'élaboration des granules de neurosécrétion semble se faire exclusivement dans la partie central du neurone. Peut-être subissent-ils au cours de leur trajet neuraxonal un processus de maturation mais celui-ci n'est pas morphologiquement décelable. L'accroissement de taille des granules décrites chez Bufo ([10]) n'a pas été observé chez la Perche.

Le noyau des neurones présente des encoches profondes. Les « inclusions nucléaires » décrites en Histologie classique correspondent à des territoires cytoplasmiques profondément invaginés, d'aspect identique à celui du cytoplasme de la zone centrale, et montrant en particulier la même richesse en grains de neurosécrétion.

Les neurones à fonction neurosécrétoire présentent donc des caractères ultrastructuraux caractéristiques des cellules sécrétrices : variation de l'abondance et de l'aspect de l'ergastoplasme; individualisation des granules de sécrétion au voisinage des éléments golgiens. Il y a cependant une particularité : l'élimination des produits élaborés est localisée à l'extrémité de l'axone ([11]).

Ces neurones conservent des relations avec d'autres parties du système nerveux central. Nous avons pu mettre en évidence plusieurs synapses axoneuronales sur le même neurone (*fig.* 3), nous avons pu en compter quatre sur une seule coupe ultrafine. L'origine des voies nerveuses qui aboutissent à ce niveau est encore mal connue. L'existence de ces liaisons peut être interprétée soit en faveur de la conservation d'une fonction de transmission nerveuse normale de ces neurones, soit en faveur de l'existence d'un contrôle du processus de sécrétion par les voies nerveuses.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) E. Scharrer, *Z. vergl. Physiol.*, 7, 1928, p. 1-38.

([2]) E. SCHARRER et B. SCHARRER, in *Möllendorf's Handb. für Mikr. Anat.*, 6, n° 5, 1954, p. 951-1066.

([3]) J. BENOIT et I. ASSENMACHER, *Arch. Anat. micr.*, 42, 1953, p. 334-386.

([4]) I. ASSENMACHER, *Arch. Anat. micr.*, 47, 1958, p. 447-572.

([5]) A. OKSCHE, *Anat. Anz.*, 108, 1960, p. 320-329.

([6]) J. BARRY, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 156-158.

([7]) M. MURAKAMI, *Arch. histol. jap.*, 21, 1961, p. 323-337.

([8]) S. L. PALAY, *Anat. Rec.*, 138, 1960, p. 417-425.

([9]) H. A. BERN, R. S. NISHIOKA et I. R. HAGADORN, *Ultrastr. Res.*, 5, 1961, p. 311-320.

([10]) H. M. GERSCHENFELD, J. H. TRAMEZZANI et E. DE ROBERTIS, *Endocrinol.*, 66, 1960, p. 741-762.

([11]) E. FOLLENIUS et A. PORTE, *3d Internat. Conf. on neurosecr.*, Bristol, 1961.

BIOLOGIE. — *Le problème du calcaire chez les Mollusques.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai démontré dans divers travaux que la coquille des Mollusques n'est pas une simple masse de calcaire, mais qu'elle est constituée d'une matrice calcifiée. Le substratum organique en est l'élément fondamental, le déterminant de la cristallisation et de la distribution du calcaire. Cette matrice organique est composée de plusieurs phases. Le mucus (mucopolysaccharide) est la phase porteuse du calcaire.

Depuis Réaumur, 1709 ([1]), jusqu'en 1939, de très nombreux travaux ont été publiés sur la coquille des Mollusques, sa constitution et sa sécrétion. Cette coquille était considérée comme une masse de calcaire cristallisé sous forme de calcite ou d'aragonite, ou tout au plus comme une masse formée de lamelles de calcaire cristallisé, comprises entre des lamelles organiques. Cette conception est complètement erronée. On ne conçoit pas comment une telle vue a pu persister aussi longtemps, étant donné qu'on sait parfaitement qu'au cours des périodes géologiques la coquille s'est conservée plus ou moins intégralement alors qu'il est de connaissance courante que la matière organique libre est très rapidement détruite dans la nature sous l'action des bactéries et autres microorganismes vivants.

Cette façon de voir nous permet de comprendre qu'on ne soit pas parvenu à expliquer comment la coquille est sécrétée par le Mollusque.

De 1939 ([2]) à 1952, j'ai publié une série de travaux qui ont entièrement modifié notre conception à ce sujet. C'est une façon totalement nouvelle de voir le problème. Ces travaux peuvent se résumer ainsi en quelques mots : La coquille est un empilement de couches organiques calcifiées. (Les prismes eux-mêmes, sur lesquels on a faussement discuté en les considérant comme des unités, des cristaux, etc.). Elle est constituée dans son ensemble d'une matrice organique calcifiée. Les rapports entre la matière organique (complexe protéique) et le calcaire étant très étroits, de l'ordre de la combinaison physicochimique (ce qui explique que la coquille persiste au cours des périodes géologiques).

En 1952 ([6]) je dis : « L'analyse chimique de la coquille indique qu'elle est constituée de carbonate de calcium (86 %), de matière organique, dans la porportion de 10 à 13 % et d'eau. 10 % seulement de matière organique ! et cependant c'est cette dernière qui est « l'âme » de la coquille, l'élément fondamental de sa forme et de sa structure, le déterminant même du mode cristallin du calcaire qui lui est intimement uni. C'est la matière organique qui est sécrétée d'abord et qui donne la forme générale à la production, puis le calcaire qui s'y combine en la durcissant, sans en modifier le moindre détail qui est un caractère spécifique ou individuel ».

Cette nouvelle façon de voir les choses nous oblige à reprendre toute la question et à redécrire tous les éléments de la coquille qui ne sont pas du tout comme les anciens auteurs les ont vus.

On a parlé à tort et à travers de cristaux dans la coquille, mais il s'agit toujours de combinaisons organocalcaires, de formations dont on peut toujours mettre le substratum organique en évidence. Le vrai problème des cristaux n'est pas du tout résolu.

Nous avons pensé avec le Professeur Roche ([4]) que s'il en était ainsi, l'analyse chimique du substratum organique, l'examen des acides aminés des protéines à calcite et des protéines à aragonite nous conduirait à les distinguer. Nos études ne nous ont pas donné le résultat attendu pour la raison bien simple qui m'est apparue plus tard, que la conchyoline est un produit complexe constitué de plusieurs éléments, d'au moins trois phases protoplasmiques. J'ai eu en effet l'occasion d'analyser plus précisément le problème. Dans la nature on assiste à la séparation naturelle et permanente des phases constitutives que j'appellerai en première approximation : deux phases membraneuses et une phase muqueuse. Par exemple chez les Huîtres, on constate la présence de couches ou amas crayeux, à composition et structure différentes des autres couches : nacrée et prismatique. Je les ai longuement étudiées et j'ai montré qu'elles étaient constituées par la sécrétion de la phase muqueuse seule contenant en combinaison, du calcaire qui cristallise au sein de la combinaison après son excrétion hors des tissus de l'animal.

Dans le lagon de l'île d'Anaa (Tuamotu), en 1952, j'ai fait une observation fort intéressante à cet égard ([5]). Dans ce lagon vit un Mollusque, *Cardium fragum* Linné qui sécrète en abondance du mucus, sous l'effet des conditions extérieures. Ce mucus contient du calcaire amorphe. Dans le milieu extérieur, le calcaire cristallise et la combinaison prend l'aspect de la substance des chambres crayeuses des Huîtres.

D'autre part, lorsque j'ai observé sous le microscope la sécrétion des couches prismatiques aussi bien que subnacrées de la coquille des Huîtres, j'ai constaté que le processus avait lieu en deux temps : sécrétion d'une phase membraneuse puis sécrétion d'une phase muqueuse; cette dernière se combine ensuite avec la phase membraneuse (selon un processus très complexe pour la couche prismatique) sur lequel j'insiste dans un travail en cours. Il en résulte la calcification de la membrane conchylienne.

De tous ces faits il ressort nettement que c'est la phase muqueuse (mucopolysaccharide) qui est porteuse du calcaire. Ainsi si nous voulons trouver des différences chimiques entre les coquilles en calcite et les coquilles en aragonite c'est plus précisément sur l'analyse du mucus sécrété par les deux sortes de Mollusques, qu'il faut porter nos efforts. Ce ne sont peut être pas les acides aminés de la protéine qui sont en cause, mais les polysaccharides associés.

Récemment un auteur japonais ([6]) dit : « At present the organic material is thought to be a kind of the albuminoide and to be closely related the calcification ». Mais il ne cite pas mes travaux. D'autres auteurs disent simplement « la coquille est constituée

d'une matière organique calcifiée ». Mais ceux qui ont pris connaissance de mes publications les citent et reconnaissent la nouvelle direction dans laquelle j'ai conduit les recherches. C'est le cas surtout de Wilbur et de ses collaborateurs.

Wilbur ([7]) a écrit récemment un travail *Mineralization in Molluscs* qui est extrêmement important et indique le début d'une nouvelle voie devant nous conduire à une connaissance exacte de la coquille. Wilbur m'écrit « I believe you will be interested in the short note wich we published in Nature ([8]), on the influence of the organic matrix on cristal type. As you will see, the experiment provide confirmation of your suggestion concerning this role of the matrix. More recently we have obtained further data wich amplify this finding ».

Il ne fait pas de doute que la nouvelle façon d'envisager la constitution de la coquille va nous permettre d'expliquer rapidement le processus de sa sécrétion et le métabolisme du calcaire. Il est bien entendu qu'il s'agit d'un problème lié à la chimie des protéines.

On aura fait faire ainsi un grand pas à la question de la calcification en général. Les deux travaux récents de Glimcher ([9]) permettent déjà d'y voir plus clair, chez les Vertébrés.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) RÉAUMUR, *De la formation et de l'accroissement des coquilles des animaux tant terrestres qu'aquatiques, soit de mer, soit de rivière* (*Histoire de l'Académie Royale des sciences*, Mémoires), 1709.

([2]) *Bull. Muséum Nat. Hist. nat.*, 11, 1939, p. 467; *Ibid.*, 12, 1940, p. 426; *Ibid.*, 13, 1941, p. 49; *Titres et Travaux scientifiques*, Masson, Paris, 1943, p. 46.

([3]) *Préliminaires à un rapport sur l'Huître perlière dans les E. F. O.*, ronéotypé, 1952, p. 17-19.

([4]) *C. R. Soc. Biol.*, t. 145, 1951.

([5]) *Bull. Labor. Dinard*, fasc. 40, 1954.

([6]) *Bull. of the Nat. Pearl Research Laboratory*, 7, 1961.

([7]) *American Association for the advancement of Science*, Publication n° 64, 1960.

([8]) N. WATABE et K. M. WILBUR, *Nature*, 188, 1960.

([9]) *American Association for the advancement of Science*, Publication n° 64, 1960; *The role of the macromolecular aggregation State and Reactivity of Collagen in calcification*, in *Macromolecular complexes*, New-York, 1959.

(*Laboratoire de Malacologie, Muséum national d'Histoire naturelle, Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la rénovation du pouvoir de régénération chez un Batracien Anoure.* Note (*) de M. **Maurice Lecamp**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le pouvoir de régénération des membres chez l'Alyte adulte n'est pas rénové comme chez le têtard par activation chimique. L'os inhibe l'établissement des corrélations nécessaires entre tissus.

Diverses méthodes ont été utilisées afin de rénover le pouvoir de régénération des membres chez les Batraciens Anoures. L'une d'elles, d'ordre chimique, comportant l'application de substances irritantes, a donné des résultats appréciables. Nous l'avons favorablement expérimentée chez le têtard d'*Alytes obstetricans* ([1]). Il s'agissait d'animaux proches de la métamorphose. Nous avons recherché si une régénération analogue se réaliserait chez le même animal mais métamorphosé depuis environ un an.

Les substances utilisées sont l'acide acétique à la concentration de 25 et 50 %, la soude à 30 %, des solutions de glucose à 5 %, de citrate mono et trisodique à 1 et 5 %.

Après section d'un des membres postérieurs au milieu du zeugopode, ces substances, selon leur causticité, sont employées sous deux modes différents : soit en applications locales sur la surface de section, soit en baignant les animaux dans les solutions. La durée du traitement, journalier, est de 45 à 90 jours, celle des bains est de 5 à 15 mn. Parmi toutes ces substances, il n'est pas mis en évidence une action spécifique nette de l'une d'entre elles sur un stade quelconque du processus ([2]).

Aucun des 52 Alytes expérimentés ne présente une régénération typique. Elle n'est toutefois pas nulle et le moignon manifeste, dans ce sens, une certaine activité.

Chez les Urodèles où la régénération est normalement constante, on a reconnu que celle-ci pour se réaliser, entre autres conditions, nécessite un stade initial d'accumulation minimale de cellules comportant une phase primaire sans mitoses et une phase secondaire avec mitoses. Cette mobilisation d'éléments cellulaires est, dans la première phase, la conséquence de la réaction inflammatoire provoquée par le traumatisme; il y a désintégration et dédifférenciation des tissus ([3]).

Chez l'Anoure adulte, une telle réaction est très réduite; elle ne met en œuvre que le peu de cellules nécessaires à une simple cicatrisation; il n'y a pas de régénération.

Le traitement appliqué à nos Alytes augmente considérablement la réaction inflammatoire. Il en résulte l'activation et l'accumulation d'un grand nombre d'éléments cellulaires répondant à la nécessité invoquée. Ces cellules localisées à l'extrémité du moignon de membre forment un blastème analogue à celui d'un début de régénération normale. Toutefois, dans la suite, il ne se différencie pas morphologiquement. Son examen histologique montre une condensation importante de cellules fibrocytaires

qui se répartissent au pourtour de l'ancien squelette, en coiffent l'extrémité et, se transformant progressivement en éléments cartilagineux, l'allongent et lui donnent l'aspect d'un gros condyle. Finalement, elles forment de l'os. On peut considérer qu'il ne s'agit pas d'une simple réparation osseuse mais d'une régénération atypique; celle-ci, peu importante, intéresse principalement le squelette. Le fait majeur de ce processus est l'influence histogénétique de l'os ancien. Le matériel cellulaire libre est utilisé exclusivement à son profit. Ce matériel provient, pour la majorité, de la première phase d'accumulation cellulaire sans mitoses, la seconde phase avec mitoses est pratiquement inexistante, celles-ci sont très rares. Nous considérons que cette dernière phase est inhibée par l'influence différenciatrice du squelette qui se manifeste avant que le matériel cellulaire forme l'ébauche du régénérat.

Parmi les tissus intéressés dans la régénération, l'os est très résistant à l'action désintégrante du traumatisme chez les Anoures ([4]). C'est ce qui est particulièrement observé chez l'Alyte. Malgré le traitement chimique appliqué, la dédifférenciation n'est pas provoquée également dans les différents tissus; l'os est moins atteint. Entre eux, les nouvelles corrélations nécessaires à la régénération alors ne s'établissent pas comme chez le têtard avant la métamorphose.

(*) Séance du 22 janvier 1962.
([1]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1246.
([2]) POLEZHAYEV, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 54, 1946, p. 281.
([3]) POLEZHAYEV et GUINZBURG, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 43, 1944, p. 315.
([4]) POLEZHAYEV, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 54, 1946, p. 653.

(*Laboratoire d'Évolution des Etres organisés, Faculté des Sciences, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

GÉNÉTIQUE. — *Première réussite de croisement interspécifique avec* Chrysocarabus solieri *Dej. (Coléopt. C. arab.).* Note (*) de M. **Clément Puisségur**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

*Chrysocarabus solieri* Dej., jusqu'à ce jour rebelle à tout croisement interspécifique, a fini par donner avec *Chrysocarabus auronitens festivus* Dej., une femelle hybride $F_1$ dans le sens : ♀ *solieri* × ♂ *festivus*.

Mes nombreux essais de croisements interspécifiques, intersubgénériques, et intergénériques avec la participation de *Chrysocarabus solieri* Dej. étaient jusqu'à présent toujours restés négatifs.

Trois sous-espèces de *C. solieri* avaient été utilisées : deux de coloration typique vert doré à bordures pourpres (*solieri solieri* Dej. et *solieri liguranus* Breun., très voisines entre elles) et une mélanisante bleu noirâtre (*solieri bonneti* Col.).

Avaient été tentées en vain les combinaisons suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | ♀ *solieri solieri* | × | ♂ *Chrysocarabus splendens splendens* Oliv.; |
| | ♀ *solieri solieri* | × | ♂ *Crhysocarabus lineatus lateralis* Chevr.; |
| | ♀ *solieri solieri* | × | ♂ *Chrysocarabus auronitens cupreonitens* Chevr.; |
| | ♀ *solieri solieri* | × | ♂ *Chrysotribax hispanus hispanus* Fabr.; |
| | ♂ *solieri solieri* | × | ♀ *Chrysocarabus splendens splendens* Oliv.; |
| * | ♂ *solieri solieri* | × | ♀ *Chrysocarabus lineatus lineatus* Dej.; |
| | ♀ *solieri liguranus* | × | ♂ *Chrysocarabus punctato-auratus barthei* Lap.; |
| | ♂ *solieri liguranus* | × | ♀ *Chrysocarabus lineatus lineatus* Dej.; |
| | ♂ *solieri liguranus* | × | ♀ *Chrysotribax hispanus hispanus* Fabr.; |
| * | ♀ *solieri bonneti* | × | ♂ *Chrysocarabus splendens splendens* Oliv.; |
| | ♀ *solieri bonneti* | × | ♂ *Chrysocarabus auronitens auronitens* Fabr.; |
| | ♀ *solieri bonneti* | × | ♂ *Chrysocarabus auronitens festivus* Dej.; |
| | ♀ *solieri bonneti* | × | ♂ *Chrysocarabus punctato-auratus barthei* Lap.; |
| * | ♀ *solieri bonneti* | × | ♂ *Chrysotribax hispanus hispanus* Fabr.; |
| * | ♀ *solieri bonneti* | × | ♂ *Chrysotribax rutilans rutilans* Dej.; |
| | ♀ *solieri bonneti* | × | ♂ *Chætocarabus intricatus intricatus* Thomson; |
| * | ♂ *solieri bonneti* | × | ♀ *Chrysocarabus splendens splendens* Oliv.; |
| * | ♂ *solieri bonneti* | × | ♀ *Chrysocarabus lineatus lineatus* Dej.; |
| | ♂ *solieri bonneti* | × | ♀ *Chrysocarabus punctato-auratus barthei* Lap.; |
| | ♂ *solieri bonneti* | × | ♀ *Chrysotribax hispanus hispanus* Fabr.; |
| * | ♂ *solieri bonneti* | × | ♀ *Chrysotribax rutilans rutilans* Dej. |

Sept de ces croisements avaient déjà été tentés, certains à plusieurs reprises, entre 1953 et 1957 [1]. Devant tous ces échecs j'avais alors été amené à considérer *C. solieri* commeune espèce amictique ne se croisant avec aucune autre espèce de Carabe, même pas avec celles de son propre sous-genre [2]. Ne négligeant pas toutefois l'éventualité de quelque réussite génétique future avec cette espèce jusque-là réfractaire, j'avais indiqué le caractère peut-être provisoire de cette opinion.

Les trois années suivantes (1958-1960), consacrées à des tentatives se rapportant à quatorze combinaisons nouvelles, n'amenèrent aussi que des insuccès. Le caractère amictique de *solieri* semblait ainsi se confirmer de plus en plus lorsqu'une autre expérience aboutit en 1961 à un résultat positif inattendu.

Il s'agit du croisement interspécifique :

♀ *solieri solieri* (élevage, géniteurs de Turini, Alpes-Maritimes);
* ♂ *auronitens festivus* (Montagne Noire).

Un accouplement entre ces deux insectes a pu être observé. Il s'est déroulé de façon normale. La femelle a pondu ensuite quatre œufs dont deux seulement ont éclos. La première larve a effectué deux mues puis s'est enfoncée en terre, mais est morte sans avoir pu se nymphoser. La seconde s'est au contraire métamorphosée, engendrant un imago femelle.

L'étude détaillée de cet hybride $F_1$ encore vivant et destiné à d'autres expériences, sera faite plus tard.

Son phénotype est intermédiaire entre ceux des espèces parentes en ce qui concerne la taille, la forme, la sculpture. Sa coloration est à peu près uniformément cuivrée. Elle diffère de celle de la mère : Tête cuivré clair, pronotum cuivré rougeâtre, à bordures pourpres, élytres cuivrés dorés à bordure pourpre. Elle diffère aussi de celle du père : Tête et pronotum uniformément cuivrés, un peu rougeâtres, élytres cuivrés dorés à reflets verts et bordure dorée.

L'hybride montre ainsi une coloration céphalique intermédiaire entre celles des parents. Par contre, son pronotum concolore reflète une dominance de *festivus*. Quant à sa couleur élytrale, plus foncée que celle de ses deux géniteurs, elle s'explique sans peine par l'hétérozygotie du *festivus* en ce qui concerne sa coloration. Le *festivus* provient en effet d'une région où cette sous-espèce est affectée de mutations chromatiques plus ou moins sombres, polyfactorielles, qui, par le jeu du brassage génétique, conduisent à des populations à très large majorité d'hétérozygotes. La coloration élytrale du père, cuivrée dorée à reflets verts au lieu d'être verte comme chez les individus des régions où la sous-espèce est stable, montre qu'il est hétérozygote sous ce rapport. Ce sont en particulier des facteurs d'intensité qui ont dû jouer un rôle dans le croisement en déterminant des élytres un peu plus foncés chez l'hybride que chez ses géniteurs.

Quant aux appendices de l'hybride, ils ne sont pas entièrement noirs comme chez *solieri*, ils présentent scapes et cuisses rouges, comme chez *festivus*, mais d'un rouge un peu moins clair que chez ce dernier. Cette dominance presque absolue de la couleur rouge sur la couleur noire pour les appendices se retrouve dans tous les croisements de *Chrysocarabus* et de *Chrysotribax* sans aucune exception.

Malgré quelques imperfections physiques (élytres légèrement différents, à voussures anormales, à côtes déviées), l'hybride a montré jusqu'à présent sur le plan physiologique une vitalité suffisante pour qu'il soit possible de nourrir l'espoir de l'utiliser pour un rétrocroisement.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) Ce sont ceux marqués d'un astérisque.

(2) C. PUISSÉGUR, *Vie et Milieu*, 8, (2), 1957, p. 197.

*(Laboratoire de Zoologie,*
*Faculté des Sciences, Montpellier.)*

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude chronaximétrique du comportement expérimental de quelques psycholeptiques sur les effets de l'alcool (avec et sans action associée du disulfirame).* Note (*) de MM. **Raoul Lecoq**, **Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. René Fabre.

Nous avons recherché, comparativement à la chlorpromazine, l'action de quelques psycholeptiques (carbamates ou carbamide) sur les effets de l'alcool administré seul ou conjointement au disulfirame. Des résultats variés ont été observés, un seul des psycholeptiques essayés se comportant comme la chlorpromazine (neutralisant parfaitement les effets nerveux de l'alcool), un autre n'exerçant cette neutralisation qu'en l'absence de disulfirame, les deux derniers n'assurant aucune protection.

On désigne sous le nom de psycholeptiques (neuroleptiques et tranquillisants), des substances de plus en plus nombreuses, dont P. Chauchard et H. Mazoué ont défini trois types, bien mis en évidence par chronaximétrie [1]. Il nous a semblé intéressant de rechercher, par des techniques analogues à celles que nous avions précédemment mises en œuvre pour l'étude des synergies ou antagonismes d'autres corps [2], l'action que certains psycholeptiques peuvent exercer vis-à-vis de l'alcool (associé ou non au disulfirame).

A cet effet, nous avons utilisé conjointement la chlorpromazine (prise comme type) et quatre autres psycholeptiques dont trois carbamates et une carbamide, à savoir le procalmadiol (ou méthylpropylpropanediol dicarbamate), le méthylpentanolcarbamate (ou méthylpentylcarbamate), le méthylpentynolcarbamate et l'acide carbamide éthylméthylpentanoïque. Nos expériences ont été poursuivies sur des rats blancs adultes; les produits leur étaient administrés par voie intrapéritonéale et les chronaxies nerveuses déterminées sur les nerfs extenseurs et fléchisseurs des orteils, les résultats étant exprimés en capacités chronaxiques (nF ou millimicrofarads).

L'injection des divers psycholeptiques utilisés entraîne généralement une augmentation nette des chronaxies nerveuses avec tendance à égalisation des antagonistes, une seule exception s'observe avec le méthylpentanolcarbamate où une phase d'excitation avec chute des chronaxies précède la phase de dépression habituelle. Dans tous les cas, le retour à la normale des réponses chronaxiques sous l'influence de l'anesthésie, à l'aide d'une bouffée d'éther administrée à l'animal, montre qu'il s'agit ici d'un processus encéphalique (*voir* tableau I, où les résultats d'un essai typique sont rapportés pour chaque cas). A la suite de ces réactions (1 h après l'administration des psycholeptiques), l'injection d'un demi-millilitre d'alcool à 25° (action aiguë) n'entraîne aucune manifestation nerveuse (ses effets se trouvant neutralisés) dans trois cas sur cinq. Les perturbations liées à l'alcool ne s'observent qu'avec le procalmadiol et le méthylpentynol-

TABLEAU I.

*Modification des chronaxies nerveuses après injection de divers psycholeptiques et action aiguë d'une injection décalée d'alcool à 25°.*

| Produit et quantité injectée. | Chlorpromazine 12,5 mg. | | Procalmadiol 40 mg. | | Méthylpentanol-carbamate 25 mg. | | Méthylpentynol-carbamate 100 mg. | | Acide carbamide éthylméthyl-pentanoïque 5 mg. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ext. | Flex. | Ext. | Flex. | Ext. | Flex. | Ext. | Flex. | Ext. | Flex. |
| Avant injection.. | 25 | 40 | 20 | 40 | 25 | 45 | 25 | 45 | 20 | 45 |
| 5 mn après.... | 55 | 70 | 60 | 80 | 12 | 15 | 75 | 90 | 50 | 70 |
| 15 » ..... | 110 | 120 | 90 | 100 | 70 | 80 | 80 | 100 | 70 | 90 |
| Sous anesthésie.. | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 15 mn après.... | 50 | 70 | 60 | 80 | 30 | 50 | 65 | 85 | 35 | 60 |
| 1 h *après cette injection, nouvelle injection de* 0,5 ml *d'alcool à* 25°. | | | | | | | | | | |
| Avant la 2ᵉ injection......... | 25 | 47 | 22 | 45 | 25 | 45 | 27 | 47 | 25 | 45 |
| 5 mn après.... | 25 | 45 | 17 | 19 | 25 | 45 | 17 | 19 | 25 | 47 |
| 10 » ..... | 24 | 45 | 50 | 70 | 25 | 45 | 17 | 19 | 25 | 45 |
| *Action chronique d'injections quotidiennes d'alcool (pendant 5 jours) accompagnées au 6ᵉ jour d'une injection quotidienne des précédents psycholeptiques.* | | | | | | | | | | |
| 9ᵉ jour........ | 25 | 40 | 15 | 17 | 25 | 45 | 15 | 17 | 25 | 45 |
| 12ᵉ » ........ | 25 | 47 | 15 | 17 | 25 | 45 | 15 | 15 | 20 | 45 |
| 15ᵉ » ........ | 25 | 45 | 15 | 17 | 25 | 45 | 15 | 17 | 25 | 45 |

TABLEAU II.

*Modifications des chronaxies nerveuses par injections décalées :*
1° *de disulfirame et de divers psycholeptiques (injections simultanées);*
2° *de* 0,5 ml *d'alcool à* 25° (1 h *après*).

| Produit et quantité injectée. | Chlorpromazine 12,5 mg. | | Procalmadiol 40 mg. | | Méthylpentanol-carbamate 25 mg. | | Méthylpentynol-carbamate 100 mg. | | Acide carbamide éthylméthyl-pentanoïque 5 mg. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ext. | Flex. | Ext. | Flex. | Ext. | Flex. | Ext. | Flex. | Ext. | Flex. |
| Avant la dernière injection..... | 25 | 40 | 27 | 45 | 25 | 45 | 25 | 47 | 27 | 47 |
| 5 mn après.... | 25 | 45 | 125 | 150 | 25 | 45 | 95 | 120 | 100 | 120 |
| 10 » .... | 25 | 45 | 140 | 170 | 24 | 45 | 100 | 130 | 110 | 135 |

carbamate. L'action chronique est (aussi bien que l'action aiguë) neutralisée par les mêmes psycholeptiques.

Dans une autre série (*voir* tableau II), l'action aiguë de l'alcool fut expérimentée sur des sujets préalablement sensibilisés par l'injection d'une dispersion de disulfirame. Ici, les résultats ne sont pas superposables aux précédents, les effets de l'alcool se trouvant majorés pour l'injection préalable de disulfirame. Si les effets nerveux de l'intoxication se trouvent neutralisés par la chlorpromazine et par le méthylpentanolcarbamate, ils ne le sont pas par l'acide carbamide éthylméthylpentanoïque; tout au conraire,

on note une particulière aggravation des perturbations nerveuses sous l'effet du procalmadiol et la majoration est encore sensible avec le méthylpentynolcarbamate et l'acide carbamide éthylméthylpentanoïque. Injecté seul après le disulfirame sans psycholeptiques, l'alcool donne en effet des chronaxies nerveuses de 80-100 et 90-110 (après 5 et 10 mn).

*Conclusions.* — Les psycholeptiques (neuroleptiques et tranquilisants) peuvent présenter des actions très différentes sur les effets de l'alcool (avec ou sans disulfirame), certains en exagérant les réponses nerveuses, d'autres au contraire les inhibant. Ainsi s'opposent dans leur activité deux carbamates très proches, tels que le méthylpentanolcarbamate et le méthylpentynolcarbamate.

Ces résultats viennent en confirmation de la majoration des effets de l'alcool observée en clinique sous l'action du procalmadiol et du méthylpentynolcarbamate ([3]) et en expliquent le mécanisme.

Le comportement très particulier de l'acide carbamide éthylméthylpentanoïque montre que certains psycholeptiques, prenant place entre les deux groupes précédents, neutralisent les effets nerveux de l'alcool, mais augmentent ceux de l'association disulfirame-alcool.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) P. Chauchard et H. Mazoué, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 158 et 679; 151, 1957, p. 309 et 155, 1961, p. 29.

([2]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 303 et 628; 232, 1951, p. 2045; 233, 1951, p. 830.

([3]) G. A. Zirkle, O. B. Mc Atee, P. D. King et R. Van Dyke, *J. Amer. Med. Assoc.*, 173, 1960, p. 1823 et (S. N.), *La thérapeutique anxiolitique en médecine psychosomatique*, 1961, p. 57.

(*Laboratoire du Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye*
et *Laboratoire de Neurophysiologie de l'Excitabilité,*
*École des Hautes Études.*)

BIOCHIMIE. — *Sur les groupements terminaux du polysaccharide immunospécifique du* Bacillus anthracis. Note (*) de MM. **Laszlo Mester**, **Elemer Moczar** et **George Ivanovics**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le polysaccharide du *Bacillus anthracis* se présente comme une chaîne ramifiée de molécules de N-acétyl-D-glucosamine, auxquelles sont liées, comme groupements terminaux, des molécules de D-galactose en partie acétylées.

Un polysaccharide immunospécifique a été isolé par l'un de nous [1], [2], [3] à partir de cellules bactériennes d'une culture *in vitro* du *Bacillus anthracis* sur agar-agar. Il est constitué de façon prépondérante par des quantités à peu près équimoléculaires de D-galactose, D-glucosamine et d'acide acétique.

Dans l'échantillon de polysaccharide étudié dans les présentes recherches, et isolé par la même méthode, mais en évitant soigneusement toute action d'un alcali, le D-galactose (40,2 %) et l'acide acétique (12,66 % acétyl) sont présents en proportion légèrement supérieure à celle de D-glucosamine (37,8 %). Par chromatographie sur papier on a pu révéler encore la présence d'une faible quantité de D-xylose (2 %). En plus des oses, la préparation contient une substance de caractère peptidique, liée chimiquement au polysaccharide. Elle est constituée par des acides muramique, glutamique, aspartique et diaminopimélique, par de l'alanine et par de la glycine.

Nos recherches antérieures [4], [5] sur la structure du polysaccharide avaient révélé la présence de N-acétyl-D-glucosamine liée en position 1 : 4 et des molécules de D-galactose liées en position 1 : 2 (ou 1 : 4) d'une part et en position 1 : 6 (ou présentes comme groupements terminaux) d'autre part.

L'identification par chromatographie sur papier des produits d'hydrolyse du polysaccharide complètement méthylé d'après la méthode de R. Kuhn [6] permet maintenant de compléter nos connaissances sur la structure de ce polysaccharide.

La présence exclusive du tétra-O-méthyl-2.3.4.6 D-galactose dans l'hydrolysat ne laisse plus le choix entre les molécules de D-galactose liées en position 1 : 6 et les molécules formant des groupements terminaux, mais démontre d'une part la présence de ces dernières, et d'autre part, que la liaison en position 2 (ou 4) dans l'autre moitié des molécules de D-galactose est sensible aux alcalins, car elle disparaît pendant la méthylation en milieu alcalin.

Comme les spectres infrarouges ont révélé la présence des groupements O-acyles dans le polysaccharide, le dosage [7] de ceux-ci a été effectué; ce qui a donné une valeur correspondant à peu près à un quart du D-galactose présent. Ces groupements O-acyles doivent être constitués par le surplus de l'acide acétique.

L'oxydation du polysaccharide par l'acide periodique mol/10 (150 h à 0°C) a donné 0,63 mol d'acide formique par rapport au D-galactose, c'est-à-dire qu'à peu près un tiers des molécules de D-galactose doit avoir une substitution en position 2 (ou 4), qui empêche la formation de l'acide formique pendant l'oxydation. Ce résultat est en assez bon accord avec le fait qu'à peu près un quart des molécules de D-galactose contient un groupement O-acétyl.

En ce qui concerne la D-glucosamine, l'étude de l'hydrolysat a révélé que la plupart des molécules de D-glucosamine, liées de façon prépondérante en position 1 : 4, portent encore une substitution (soit une molécule de D-galactose, soit une autre molécule de D-glucosamine), ce qui est démontré par la présence prédominante de mono-O-méthyl-D-glucosamine dans l'hydrolysat du polysaccharide méthylé. L'identité exacte de ce dérivé monométhylé de D-glucosamine sera rapportée ultérieurement.

Après ces études, le polysaccharide immunospécifique du *Bacillus anthracis* se présente comme une chaîne ramifiée de molécules de N-acétyl-D-glucosamine, auxquelles sont liées, comme groupements terminaux, des molécules de D-galactose, en partie acétylées.

Cette structure est en accord complet avec les études sérologiques ([8]) et elle est confirmée aussi par les résultats de l'hydrolyse partielle du polysaccharide :

*Hydrolyse partielle du polysaccharide par* 0,1 N $H_2SO_4$ *à* 80°.

| Heures. | D-galactose ([9]). | D-glucosamine ([10]). |
|---|---|---|
| 0,5 | 5,6 % | 0 % |
| 1 | 7,8 | 1,1 |
| 3 | 27,0 | 3,5 |
| 16 à 100° | 38,0 | 7,0 |

En effet, par hydrolyse partielle avec de l'acide sulfurique 0,1 N à 80°C ce sont d'abord les molécules de D-galactose qui se détachent et même après une hydrolyse de 16 h à 100°C seulement une faible quantité de D-glucosamine est présente dans l'hydrolysat.

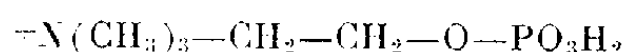
(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) G. Ivanovics, *Z. Immunitätsf.*, 97, 1940, p. 402.
(2) G. Ivanovics, *Z. Immunitätsf.*, 98, 1940, p. 373.
(3) G. Ivanovics et J. Földes, *Acta Microbiologica Acad. Sc. Hung.*, 5, 1958, p. 89.
(4) L. Mester et G. Ivanovics, *Chem. and Ind.*, 1957, p. 493.
(5) L. Mester, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1627.
(6) R. Kuhn, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 808.
(7) A. Abrams, *J. Biol. Chem.*, 230, 1958, p. 949.
(8) G. Ivanovics, *Z. Immunitätsf.*, 98, 1940, p. 420.
(9) F. G. Fischer et H. Dörfel, *Hoppe Seiler's Z.*, 297, 1954, p. 164.
(10) R. Kuhn et H. J. Leppelmann, *Ann.*, 611, 1958, p. 256.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette* et *Institut de Microbiologie de l'Université, Szeged, Hongrie.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Titrage électrométrique de l'acide cholinephosphorique. Influence des ions* $Mg^{++}$ $Ca^{++}$ et $Zn^{++}$. Note (*) de M. **Joseph Attias**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de dissociation de l'acide cholinephosphorique



$$^{+}N(CH_3)_3—CH_2—CH_2—O—PO_3H_2$$

sont plus fortes que celles de l'acide orthophosphorique. Les résultats des titrages électrométriques de l'acide cholinephosphorique en présence d'ions $Mg^{++}$, $Ca^{++}$ et $Zn^{++}$ peuvent s'interpréter par la formation de complexes 1/1 avec les ions



$$^{+}N(CH_3)_3CH_2—CH_2—O—PO_3^{--}.$$

Les esters de l'acide orthophosphorique présentent la particularité d'être des acides plus forts que l'acide dont ils dérivent. Cette augmentation d'acidité est due aux effets de solvatation, d'induction, statistiques et stériques (1). La connaissance des constantes de dissociation de ces esters peut être d'un grand intérêt théorique et analytique : certains esters phosphoriques isolés de milieux biologiques ont été identifiés par comparaison de leur courbe de titrage avec celle des mêmes esters obtenus par synthèse (2), (3), (4).

D'autre part, on sait que les ions orthophosphates $PO_4H^{--}$ ont une nette tendance à donner des complexes de formules $PO_4HM$ avec les ions $Mg^{++}$ et $Ca^{++}$ (5).

Nous avons déterminé les constantes de dissociation de l'acide cholinephosphorique (PC) $= {}^{+}N(CH_3)_3—CH_2—CH_2O—PO_3H_2$ et de ses sels de magnésium, calcium et sodium, puis nous avons étudié l'influence des ions $Mg^{++}$, $Ca^{++}$ et $Zn^{++}$ sur la courbe de titrage.

*Mode opératoire.* — Nous disposions des sels de magnésium $(PC)_2Mg$ et de calcium ClPCCa. Nous avons préparé PC à partir de son sel de magnésium par échange d'ions sur résine Dowex-50 sous forme $H^+$. Les solutions, exemptes de magnésium déterminable analytiquement, ont un pH voisin de 3,6.

Nous avons préparé le sel de sodium PCNa par échange d'ion de $(PC)_2Mg$ sur résine Dowex-50 sodique.

Les courbes de titrage ont été déterminées pour des solutions 0,1 M à la température du laboratoire à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre. L'erreur totale sur le pH est inférieure à 0,05. Les solutions titrantes étaient, selon le cas, $H_2SO_4$ (N) ou NaOH (N) décarbonatée; dans certains cas la soude a été remplacée par l'hydroxyde de tétraméthylammonium, qui nous a donné des résultats sensiblement identiques.

Les constantes apparentes de dissociation ont été déterminées à partir de la courbe de titrage d'après la relation de Van Slyke pour la première acidité, et la relation de Henderson-Hasselbach pour la deuxième acidité.

*Résultats expérimentaux.* — La première acidité de PC est totalement ionisée en solution aqueuse (pH 3,6); elle a été titrée par une solution d'acide, la seconde par une solution de soude; les cholinephosphates de magnésium, calcium et sodium sont titrées par une solution d'acide. Le tableau I fournit les valeurs des pK′ de $H_3PO_4$, de PC et de ses sels, en solution 0,1 M.

TABLEAU I.

| | $PO_4H_3$. | PC. | $(PC)_2Mg$. | ClPCCa. | PCNa. | Sel de Ba. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $pK'_1$ ....... | 1,97 (2) | 1,47 | – | – | – | – |
| $pK'_2$ ....... | 6,82 (2) | 5,84 | 5,53 | 5,58 | 5,78 | 5,63 (6) |

Ce tableau met en évidence un renforcement des acidités lorsqu'on passe de $H_3PO_4$ à PC. D'autre part, on observe un abaissement du pH de demi-neutralisation de la deuxième acidité en présence d'ions $Mg^{++}$ et $Ca^{++}$; cet effet est faible en présence d'ions $Na^+$ et pratiquement nul en présence d'ions tétraméthylammonium. Ceci suggère la formation de complexes entre les ions cholinephosphates $PC^{--}$ et les ions $Mg^{++}$ et $Ca^{++}$.

Une augmentation de la concentration en ion métallique accentue cet effet. Nous avons étudié les courbes de titrage de solutions de PC 0,05 M en présence des ions $Mg^{++}$, $Ca^{++}$ et $Zn^{++}$ (chlorures) en concentrations variables : le tableau II fournit pour une concentration 0,5 M en ion métallique, les valeurs de $pK''_2$, pH de demi-neutralisation en présence des ions $Na^+$, $Mg^{++}$, $Ca^{++}$ et $Zn^{++}$. .

TABLEAU II.

| | ClNa. | $Cl_2Mg$. | $Cl_2Ca$. | $Cl_2Zn$. |
|---|---|---|---|---|
| $pK''_2$ ............... | 5,55 | 4,78 | 4,80 | 4,17 |

Si $n$ est le nombre d'ions métalliques liés par molécule de PC, la formation du complexe se traduit par l'équilibre : $PC^{--} + nM \rightleftharpoons PCM_n$. Désignons par $K'_a$ la constante d'association,

$$\text{(I)} \qquad K'_a = \frac{(PCM_n)}{(PC^{--})} \cdot (M)^n.$$

Si l'on désigne par $K'^{*}_2$ la constante d'ionisation de PC en présence d'ions métalliques, l'équilibre de dissociation ionique doit s'écrire :

$$\text{(II)} \qquad pH = (pK'_2)^{*} + \log \frac{(PC^{--})}{(PC^{-})},$$

de plus,

$$\text{(III)} \qquad (PC) = (PC^{-}) + (PC^{--}) + (PCM_n)$$

dans lesquelles (PC) est la concentration totale de l'ester, $(PC^-)$ celle de la forme monoionisée, $(PC^{--})$ celle de la forme di-ionisée libre, $(PCM_n)$ celle du complexe et (M) celle de l'ion métallique.

Par transformation des relations (I) et (III) on obtient

$$(PC^{--}) = \frac{(PC) - (PC^{-})}{1 + K'_a (M)^n}$$

et en portant dans (II) :

$$pH = (pK'_2)^* + \log \frac{(PC) - (PC^{-})}{(PC^{-})} - \log[1 + K_a (M)^n].$$

Le pH de demi-dissociation globale obtenu en présence d'ions métalliques est $pK''_2$ tel que $pK''_2 = (pK'_2)^* - \log[1 + K'_a (M)^n]$. La complexion apporte donc au pK de la deuxième dissociation un abaissement

$$\Delta(pK'_2)^* = (pK'_2)^* - pK''_2 = \log[1 + K'_a (M)^n].$$

Si la concentration en ion métallique est suffisamment grande, il est possible de négliger 1 devant $K'_a (M)^n$ et $\Delta (pK'_2)^*$ doit tendre vers $\log [K'_a (M)^n]$. La courbe des variations de $\Delta (pK'_2)^*$ en fonction de log (M) doit donc tendre vers une droite de pente $n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K'_a$.

Nous avons mesuré les abaissements globaux $\Delta pK'_2 = pK'_2 - pK''_2$ pour différentes concentrations d'ions métalliques en ajoutant à une solution 0,05 M d'ester portée au $pK'_2$, des quantités croissantes d'une solution 2 M de l'ion métallique sous forme de chlorure, et en mesurant le pH après chaque addition. Les variations de $\Delta pK'_2$ en fonction de log (M) sont linéaires pour des concentrations en ion métallique comprises entre 0,1 et 1 M, et la pente des droites obtenues est sensiblement égale à 1 (tableau III).

Ceci est en faveur d'une complexion $PC^{--} + M^{++} \rightleftharpoons PCM$.

TABLEAU III.

| | $Cl_2Mg$. | $Cl_2Ca$. | $Cl_2Zn$. |
|---|---|---|---|
| Pente............. | 0,99 | 0,92 | 1,08 |

L'abaissement $\Delta pK'_2$ observé est un effet global qui ne peut être assimilé à l'abaissement $\Delta(pK'_2)^*$ apporté par la complexion seule, car les fortes concentrations salines étudiées modifient $pK'_2$. L'ordonnée à l'origine des droites précédentes ne peut donc pas être considérée comme la valeur de $\log K'_a$.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) W. D. Kumler et J. J. Eiler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2355.
(2) O. Meyerhof et J. Suranyi, *Biochem. Z.*, 178, 1927, p. 427.
(3) O. Meyerhof et K. Lohmann, *Biochem. Z.*, 185, 1937, p. 127.
(4) C. F. Cori, S. P. Colowick et G. T. Cori, *J. Biol. Chem.*, 121, 1937, p. 465.
(5) I. Greenwald, J. Redish et A. C. Kibrick, *J. Biol. Chem.*, 135, 1940, p. 65.
(6) A. Zakrzewska, *Roczn. Panstw. Zag. Hig.*, 7, 1956, p. 653.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Montpellier, 8, rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.*)

PHARMACOLOGIE CELLULAIRE. — *Influence de l'ion calcium sur la cytotoxicité de composés azotés divers, étudiée sur les plantules de* Pisum sativum *L.* Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **Roger Perrin**, présentée par M. René Souèges.

L'influence inhibitrice importante qu'exerce le calcium sur la cytotoxicité de l'histamine se retrouve dans le cas de l'ammoniaque, des amines primaires et de certaines amines tertiaires. Elle est au contraire très faible ou nulle dans le cas de divers autres types de composés azotés. Ces résultats suggèrent une intervention sur le mode de pénétration d'un certain groupe de composés dans la cellule.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que l'histamine (bichlorhydrate) est environ 10 fois moins toxique lorsque le milieu d'expérience est constitué par le liquide de Knop dilué au demi que lorsqu'on utilise l'eau permutée et nous avons établi que cette action antagoniste du liquide de Knop est due aux ions calcium qu'il renferme. Nous avions obtenu des résultats de même nature avec différents composés apparentés à l'histamine : l'histidine, un antihistaminique (le néo-antergan [N. D.]), quelques amines biologiques (putrescine, tryptamine, tyramine). Pour tous ces composés, la toxicité en eau permutée est augmentée par rapport à la toxicité en liquide de Knop dilué au demi et l'addition de 0,01 % de nitrate de calcium à l'eau permutée est suffisante pour exercer un effet antitoxique net.

Le calcium ne peut être simplement considéré comme exerçant une action antihistaminique dans les conditions de nos expériences puisque son influence antagoniste s'étend à diverses autres substances apparentées à l'histamine. Il était donc intéressant de chercher à délimiter le groupe des composés vis-à-vis desquels le calcium se montre antagoniste. Dans ce but, nous avons étendu nos recherches en étudiant l'influence exercée par le nitrate de calcium à deux concentrations (0,01 et 0,50 %) sur la cytotoxicité de composés azotés très divers. Chaque expérience est effectuée sur un lot de 10 plantules aussi semblables que possible (graines de même origine, mises à germer en même temps et dont les racines ont sensiblement la même longueur). La toxicité est généralement évaluée en déterminant la concentration qui, en 24 ou 48 h, bloque la croissance de toutes les racines et provoque la mort avec flaccidité de 2 à 4 racines sur 10 (concentration correspondant sensiblement à ce qu'on appelle la $DL_{50}$ en pharmacodynamie).

Nos principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

1. *Ammoniaque.* — Une solution d'ammoniaque à 0,1 % dans l'eau permutée exerce une action léthale sur toutes les plantules qui deviennent flaccides dès le premier jour; en présence de 0,01 % de nitrate de calcium, la mort n'est pas générale; en présence de 0,50 % de nitrate de calcium, 2 plantules seulement sur 10 sont mortes; les autres présentent une légère croissance qui se poursuit encore le lendemain.

2. *Amines primaires.* — La méthylamine exerce une action léthale partielle en 48 h à la concentration de 0,25 % dans l'eau permutée; le nitrate de calcium à 0,01 % empêche cette action léthale; à 0,50 %, il permet en outre une croissance importante. L'éthylènediamine exerce une action léthale partielle à la concentration de 0,01 % dans l'eau permutée; cet effet est annulé par les deux concentrations de nitrate de calcium qui permettent toutes deux une croissance importante. Il en est de même avec la cystéamine dont l'effet léthal partiel, obtenu en 48 h avec la concentration de 0,0125 %, est annulé en présence des deux concentrations de nitrate de calcium. A ces résultats, il convient de joindre ceux que nous avions publiés antérieurement ([1]) concernant la putrescine, la tyramine et la tryptamine. Les concentrations des solutions en eau permutée qui provoquaient en 48 h l'arrêt de la croissance et la mort avec flaccidité de 2 à 4 racines sur 10 étaient de 0,025 % pour la tryptamine, de 0,05 % pour la tyramine et de 0,20 % pour la putrescine. L'addition de 0,01 % de nitrate de calcium à ces solutions empêche toute action léthale dans les 48 h; elle permet un allongement des racines important dans le cas de la putrescine, encore net dans le cas de la tyramine mais pratiquement nul dans le cas de la tryptamine. Ajoutons encore que le tryptophane se comporte comme la tryptamine; l'action léthale partielle est obtenue avec la concentration de 0,03 %; le nitrate de calcium empêche cette action léthale sans permettre un allongement des racines mais celui-ci est nettement favorisé lors du retour sur milieu privé de tryptophane.

3. *Amines tertiaires.* — Nous avions indiqué antérieurement que l'effet antagoniste du nitrate de calcium se manifestait vis-à-vis du néoantergan (N. D.). Nous avons obtenu des résultats semblables avec deux autres antihistaminiques, la prométhazine et l'antergan (N. D.). L'action léthale générale en 24 h exercée par une solution de prométhazine à 0,01 % est annulée par les deux concentrations de nitrate de calcium étudiées; l'action léthale générale en 24 h exercée par une solution d'antergan à 0,05 % est réduite par la solution de nitrate de calcium à 0,01 % et annulée par la solution à 0,05 %.

Nous avons fait d'autres expériences en utilisant divers agents alkylants qui sont aussi des amines tertiaires. Un certain effet antagoniste a été observé vis-à-vis des moutardes azotées $HN_2$ et $HN_3$, dont l'effet léthal partiel est annulé mais sans que la croissance de toutes les racines reprenne après interruption du traitement. L'effet antagoniste est plus prononcé vis-à-vis d'un dérivé des moutardes azotées, l'acide para-bis (β-chloréthyl) aminophénylbutyrique (chlorambucil). Au contraire, l'action léthale partielle exercée par la triéthylène-mélamine à 0,01 % n'est pas modifiée par le nitrate de calcium.

4. *Amide.* — Nous avons étudié seulement l'éthyluréthane. Un effet léthal partiel est obtenu en 48 h avec la concentration de 1,30 %; il est diminué en présence de nitrate de calcium à 0,01 %, annulé en présence de

nitrate de calcium à 0,50 % mais sans que la reprise de l'allongement des racines par interruption du traitement soit générale.

5. *Composés azotés cycliques divers.* — Nous avons recherché l'influence exercée par le nitrate de calcium sur la cytotoxicité de purines (caféine, 8-azaguanine), d'une pyrimidine (5-fluoro-uracile), de l'antipyrine, du phénobarbital et de l'acide β-indolylacétique. L'action léthale partielle produite par l'acide β-indolylacétique (0,01 %) et le phénobarbital (0,20 %) n'est pas modifiée en présence des deux concentrations de nitrate de calcium. L'action léthale partielle produite par l'antipyrine (0,50 %) est seulement atténuée en présence de nitrate de calcium, lorsque la plus forte concentration est mise en œuvre. L'action léthale partielle produite par la caféine (0,20 %), la 8-azaguanine (0,015 %), le 5-fluoro-uracile (0,001 %) est supprimée en présence de nitrate de calcium; mais, dans ces diverses expériences, la croissance des racines demeure très faible ou nulle, même après l'interruption du traitement toxique. Le comportement du calcium vis-à-vis de ces composés est donc varié; inefficace ou légèrement antagoniste selon les cas, il ne se montre cependant jamais fortement protecteur.

*En conclusion*, l'influence exercée par l'ion calcium sur la cytotoxicité de l'histamine n'est qu'une manifestation particulière de propriétés plus générales. Une influence de même nature s'observe très nettement sur la cytotoxicité de l'ammoniaque et des diverses amines primaires que nous avons étudiées. (Remarquons cependant que la 8-azaguanine possède également une fonction amine primaire et que, vis-à-vis d'elle, le calcium ne se montre que faiblement protecteur). L'ion calcium est également nettement antagoniste de certaines amines tertiaires; vis-à-vis de divers autres types de composés azotés, il se montre soit faiblement antagoniste soit dépourvu d'influence. La variété de ces résultats suggère l'hypothèse selon laquelle l'ion calcium interviendrait en s'opposant à la pénétration dans la cellule d'un certain groupe de composés organiques.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) R. Perrin et G. Deysson, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2770.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

MICROBIOLOGIE. — *Étude immunochimique de « l'antigène M » de* Streptococcus pyogenes *(Groupe A) du type* 24. Note (*) de M. **Philippe Cayeux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans une Note récente ([1]), nous avons montré que « l'antigène M » contenu dans les extraits de Lancefield de *Streptococcus pyogenes* du type 24 comportait au moins deux fractions antigéniquement distinctes. Dans ce travail nous décrivons une méthode d'extraction séparée de ces deux fractions et nous montrons, par immuno-électrophorèse, qu'elles se divisent en plusieurs composants.

*Matériel et méthodes.* — Les techniques utilisées, les sérums et les souches employés pour ce travail ont été précédemment décrits ([1]).

Pour séparer les deux fractions de « l'antigène M », nous utilisons la méthode suivante :

Les bactéries de 16 l de culture de 18 h en bouillon tamponné glucosé sont lavées trois fois en sérum physiologique glacé et une fois en tampon phosphate M/15 à pH 7,0. Elles sont ensuite reprises par 100 ml du même tampon et placées pendant 15 mn dans un bain-marie bouillant. Après refroidissement et centrifugation on recueille le surnageant (extrait 1).

Le culot, soumis à deux nouvelles extractions identiques, est ensuite lavé trois fois dans ce même tampon glacé puis extrait par 100 ml de HCl N/5 à 100° pendant 15 mn. Après refroidissement et centrifugation on recueille un surnageant. Celui-ci est neutralisé par la soude normale. Au cours de la neutralisation un précipité abondant apparaît qui est éliminé par centrifugation. Ce dernier surnageant est l'extrait 2.

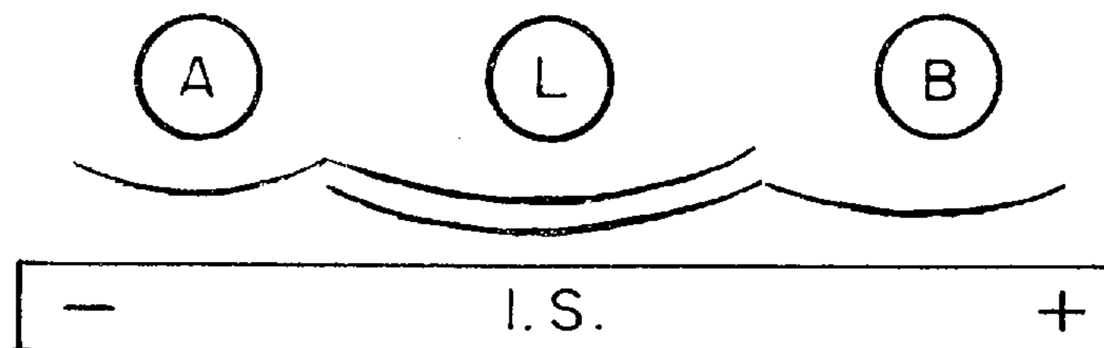



Fig. 1.
A, fraction A; B. fraction B; L, extrait de Lancefield.

Les deux extraits refroidis à + 4° sont précipités à 60 % de saturation de $(NH_4)_2SO_4$ par adjonction d'une solution saturée à + 4° et neutralisée de ce sel. Après 18 h à + 4°, les précipités sont recueillis, lavés trois fois en $SO_4(NH_4)_2$ à 60 % de saturation puis repris par 10 ml d'eau bidistillée.

Le premier précipité provenant de l'extrait 1 se dissout instantanément et complètement en donnant une solution fortement colorée en vert (fraction A).

Le deuxième précipité provenant de l'extrait 2 donne un insoluble abondant et un surnageant incolore (fraction B).

Les deux fractions sont dialysées à $+4^o$ contre un tampon véronal 0,05 M à pH 8,2 jusqu'à disparition du $(NH_4)_2SO_4$. La fraction B est ensuite dialysée pendant 48 h à 20° contre du tampon phosphate à pH 7,0. Un précipité apparaît qu'on élimine par centrifugation.

*Étude immunochimique des fractions A et B.* — Les fractions A et B mises dans des tubes capillaires de 1 mm de diamètre en présence de sérums spécifiques de divers types de Streptocoques A ne précipitent qu'avec les sérums de type 24.

Si l'on fait diffuser dans une plaque de gélose un sérum 24 contre les fractions A et B et un extrait de la même souche fait selon la méthode classique de Lancefield (*fig.* 1) on constate que l'extrait de Lancefield (L) donne deux traits, la fraction A donne un seul trait qui se raccorde avec l'un des traits de L, la fraction B donne un seul trait qui prolonge l'autre trait de L.

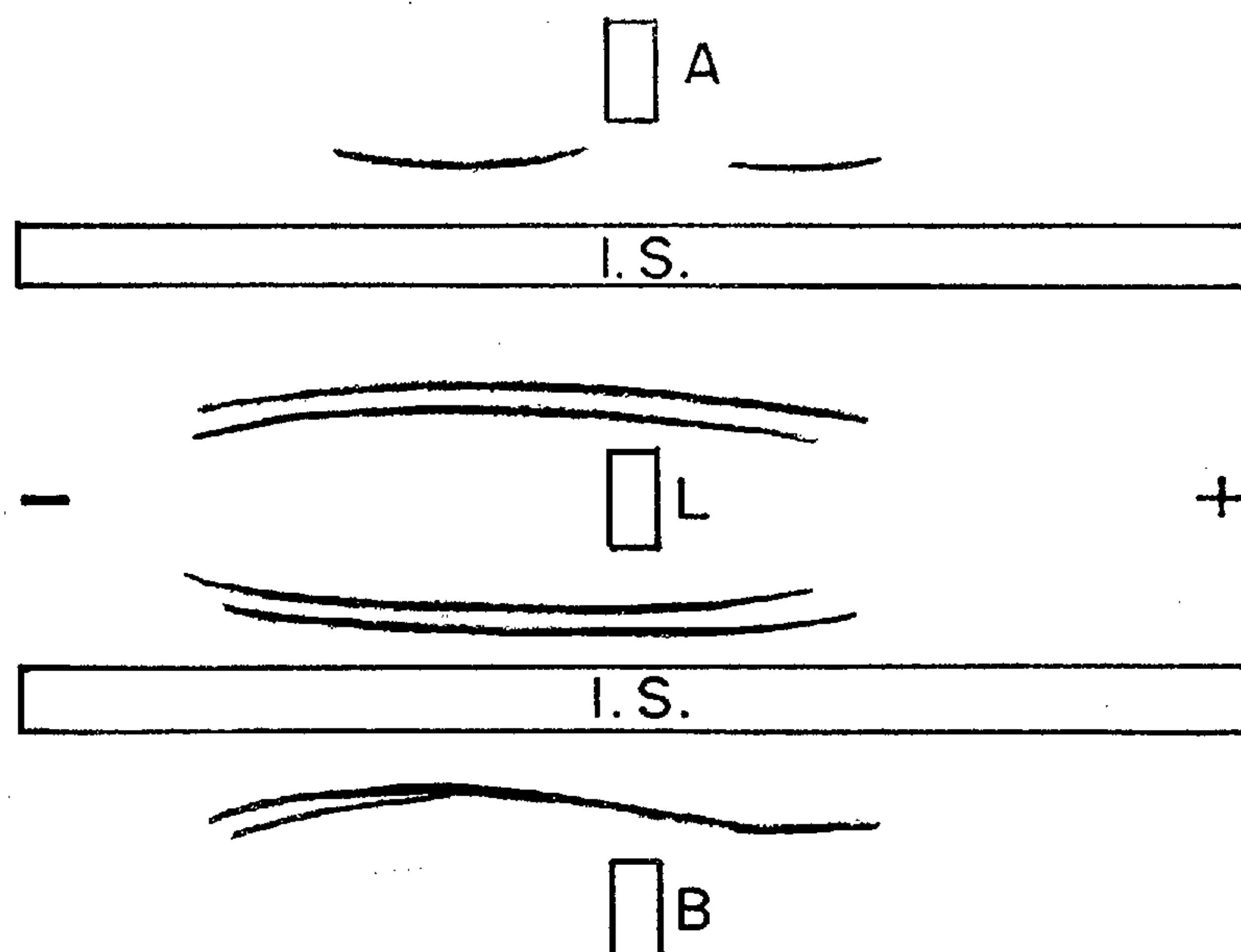



Fig. 2.
A, fraction A; B. fraction B; L, extrait de Lancefield.

L'immunoélectrophorèse (*fig.* 2) montre que les fractions A et B sont complexes. La fraction A contient deux composants : l'un migre vers le pôle positif, l'autre vers le pôle négatif. La fraction B comporte probablement trois composants dont deux semblent avoir un motif antigénique commun.

*Discussion.* — Les immunoélectrophorèses montrent qu'il existe dans « l'antigène M » de *Streptoccus pyogenes* (groupe A) du type 24 plusieurs motifs antigéniques. A chacun des traits de précipitation correspond une catégorie d'anticorps. Nous poursuivons actuellement des essais de séparation qui nous permettront d'absorber spécifiquement un anticorps donné et de déterminer ainsi son rôle dans la séroprotection.

Nous recherchons également si la constitution antigénique des différents types est superposable à celle du type 24.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) P. Cayeux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2424.

*(Institut Pasteur, Paris, Service des Streptocoques.)*

VIROLOGIE. — *Culture cellulaire : inhibition de la trypsine cristallisée par les inhibiteurs naturels.* Note (*) de MM. **Jean Santucci**, **Jean Haag**, **Jean Choay** et **Maurice Thely**, présentée par M. Gaston Ramon.

Nous avons montré que l'emploi d'inhibiteurs naturels d'enzymes protéolytiques permet d'obtenir selon la méthode enzymatique de Dulbecco des cultures cellulaires utilisables en virologie. Ce procédé permet d'éviter le lavage et la centrifugation des cellules.

Depuis Dulbecco ([1]), l'action d'enzymes protéolytiques sur un tissu donneur, en milieu isotonique, à pH et à température convenables, est communément utilisée pour récolter les cellules source des cultures *in vitro*. Cette action enzymatique est arrêtée, au moment adéquat, par le refroidissement dans la glace fondante de la suspension cellulaire ainsi obtenue. La solution d'enzyme est alors rejetée après centrifugation; le culot cellulaire, lavé pour éliminer l'enzyme résiduelle, est définitivement mis en suspension dans le milieu nutritif choisi. Dans ces conditions, les cellules dont la vitalité est conservée se multiplient tandis que les autres dégénèrent.

Si l'action traumatisante de la centrifugation est souvent incriminée pour expliquer cette dégénérescence d'une proportion parfois très grande de cellules, pour une part importante elle est également liée à la persistance de l'enzyme fixée sur les cellules; en effet l'élimination mécanique de l'enzyme reste incomplète et le froid ne fait que suspendre son action.

En inhibant biochimiquement l'enzyme avec un inhibiteur naturel, on peut espérer arrêter immédiatement, complètement et de façon irréversible son action. Un complexe inactif entre l'enzyme et l'inhibiteur ([2]) se forme avec la trypsine cristallisée restant en solution dans le milieu salin, ainsi qu'avec la trypsine qui a été fixée par les cellules, car l'enzyme a une orientation préférentielle pour l'inhibiteur. Dès lors, sans refroidir la suspension cellulaire ni la centrifuger, il doit être possible d'obtenir directement un ensemencement plus riche en cellules vivantes qu'avec la technique habituelle. Il suffit pour cela que le complexe formé entre l'enzyme et l'inhibiteur ne lèse pas la vitalité des cellules et que les substances nécessaires à la nutrition et à la multiplication cellulaire soient ajoutées au milieu. Une telle perspective prend un intérêt tout particulier pour les cultures de première explantation, surtout dans le cas où le volume de tissu donneur est faible.

Pour que l'inhibition recherchée de l'action de la trypsine soit efficace, il faut évidemment que cette action soit seule en cause. En effet les « trypsines » habituellement utilisées sont, on le sait, pour la plupart des associations enzymatiques; c'est pourquoi nous avons utilisé, dans les

essais décrits, des produits purs : une trypsine cristallisée ([2]) et deux inhibiteurs naturels : l'ovomucoïde ([3]) et un inhibiteur pancréatique ([2]), la trypsine cristallisée étant inhibée dans le cas présent poids pour poids par l'ovomucoïde et par le tiers de son poids par l'inhibiteur pancréatique.

Dans nos essais nous avons procédé de la façon suivante : la trypsine cristallisée est mise en solution dans le liquide salin de Hanks (pH 7,2) à la concentration de 0,5 g/l. On introduit le tissu choisi dans la solution de trypsine préalablement portée à 37°C, et on laisse l'action de l'enzyme se poursuivre. A l'instant où l'on juge opportun d'arrêter l'action enzymatique, on ajoute dans la suspension cellulaire ainsi obtenue, l'inhibiteur préalablement dissous dans le liquide de Hanks en quantité suffisante pour inhiber complètement l'action de l'enzyme. Cette quantité est déterminée par le titre de l'inhibiteur. On ajoute la quantité suffisante d'hydrolysat de lactalbumine diluée dans le liquide de Hanks pour obtenir une concentration finale de 0,5 %. Du sérum de veau inactivé est enfin ajouté dans la proportion de 10 %. Après répartition le mélange tel quel contenant le complexe enzyme-inhibiteur est incubé à 37°C.

Selon cette technique nous avons effectué :

1° avec l'ovomucoïde, une première explantation de rein de porc et plusieurs passages de cellules de souche KB;

2° avec l'inhibiteur pancréatique, une première explantation de cellules amniotiques de lapin et trois subcultures de cellules rénales de porc (ce premier explant ayant été obtenu en inhibitant la trypsine cristallisée par l'ovomucoïde).

Nous avons vérifié d'autre part que des cultures cellulaires témoins, préparées selon la technique habituelle, et recouvertes du complexe trypsine-inhibiteur, même avec un excès d'inhibiteur, conservent leur aspect normal.

L'inoculation des cellules de rein de porc a produit l'effet cytopathogène caractéristique avec un virus aphteux type O Vallée.

*Conclusion.* — L'emploi d'inhibiteurs naturels d'enzyme permet d'obtenir selon la méthode enzymatique de Dulbecco des cultures cellulaires *in vitro* dans le milieu où est effectuée la dissociation cellulaire elle-même, sans avoir recours au lavage et à la centrifugation.

La présence du complexe biochimique formé par l'enzyme et son inhibiteur est compatible avec l'usage ultérieur des cellules pour la culture du virus aphteux. Ce procédé peut vraisemblablement être utilisé pour la culture d'autres virus.

Par cette technique on pourrait, même avec des spécimens de tissu donneur de très petite taille, disposer à partir de divers tissus normaux et pathologiques de suspensions cellulaires. On peut, en particulier avec l'inhibiteur pancréatique, concevoir l'usage de suspensions cellulaires pour la greffe *in vivo*.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) R. Dulbecco, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 38, 1952, p. 747.

(2) M. Kunitz et J. H. Northrop, *J. Gen. Physiol.*, 19, 1936, p. 991.

(3) E. Fredericq et H. F. Deutsch, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 499.

(*Laboratoire Central de Recherches Vétérinaires, Alfort.*)

HYGIÈNE GÉNÉRALE. — *Pollution des terres végétales par les hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène.* Note (*) de M. **Lucien Mallet** et Mme **Marguerite Héros** [1], présentée par M. Henri Moureu.

Au cours de recherches sur la pollution des terreaux, les auteurs ont décelé la présence fréquente, dans les lieux éloignés des centres urbains, d'hydrocarbures du type benzo-3.4 pyrène.

Poursuivant nos recherches sur la pollution des milieux vitaux par les hydrocarbures, notre attention s'est portée sur les terres constituant le substratum des forêts, des prairies naturelles, des tourbières, les prélèvements étant le plus possible distants des régions industrielles, des trajets routiers et ferrés, ainsi que des foyers domestiques.

Un premier échantillon provenant d'une forêt de la Seine-Maritime développée en terrasse (forêt de Maulévrier) et prélevé à 2 m de profondeur nous avait déjà permis de déceler, après extraction par l'éther de pétrole, chromatographie et analyse spectrographique, la présence de benzo-3.4 pyrène.

Intéressés par ce premier résultat, nous avons entrepris d'étudier d'une façon systématique les terres de bruyères et les terreaux feuillus de diverses régions.

Des échantillons de terres de bruyères et de terres de feuilles provenant de forêts du département de l'Orne se montrèrent qualitativement contaminés par le benzo-3.4 pyrène. Aussi, une étude quantitative a-t-elle été effectuée pour des terres prélevées dans les régions boisées, à des emplacements déterminés. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

| Provenance. | Benzo-3.4 pyrène en μg pour 100 g. |
|---|---|
| I. *Forêt de Rambouillet* (au lieu dit « Croix Pater » hors chemin) : | |
| *a.* Terres de bruyères prélevées sous arbres résineux a 6 cm de profondeur en deux points différents à 20 m l'un de l'autre : | |
| Point A | 6 |
| » B | 10 |
| *b.* Terreaux sous feuilles de chênes ayant les caractères de l'humus, à 8 cm de profondeur à 20 m l'un de l'autre : | |
| Point C | 6 |
| » D | 17 |
| II. *Forêt de Fontainebleau* (vers la route de la Haute Borne, à 10 km de la ville) : | |
| *a.* sous bouleaux à 20 cm de profondeur | 0,4 |
| *b.* sous sapins et bouleaux, terres de bruyères, à 27 cm de profondeur | 0,5 |
| *c.* à 500 m de distance de (*b*) sous bouleaux et bruyères, à 40 cm de profondeur | 0,3 |

| Provenance. | Benzo-3.4 pyrène en μg pour 100 g. |
|---|---|
| III. *Forêt d'Ermenonville* (au lieu dit « Baraque Châalis », sous chênes) : | |
| *a.* à 10 cm de profondeur | 0,2 |
| *b.* à 20 cm » | 0,3 |
| *c.* à 25 cm » | 0,7 |
| *d.* sous taillis, à 32 cm de profondeur | 2,5 |
| *e.* feuilles de chênes | 30 |
| IV. *Forêt de Chantilly :* | |
| La Charbonnière-Chaumontel, terreaux, à 5 cm de profondeur. | 9 |

On voit donc que pour les forêts avoisinant la région parisienne, mais également pour celles de l'Orne et de la Seine-Maritime, le benzo-3.4 pyrène est toujours présent, mais en quantités variables. Ces quantités, pour un même emplacement, semblent plus importantes en profondeur qu'en surface, faisant supposer une accumulation avec le temps. Il est intéressant de noter également que des feuilles tombées récemment, en automne 1961, peuvent être fortement imprégnées en surface (30 μg pour 100 g pour un prélèvement de feuilles de chênes en forêt d'Ermenonville).

Nous avons également cherché à mettre en évidence l'imprégnation du sous-sol forestier. Dans une carrière de pierres calcaires à Gouvieux (forêt de Chantilly), un fragment pris à l'intérieur d'un bloc et cassé au marteau, ne contenait que 0,2 μg pour 100 g; près de la forêt de Montmorency (lieu dit « Les Champeaux ») à 3 m de profondeur, dans une coupe de terre à briques, le benzo-3.4 pyrène se trouve en traces. L'ancienneté de ces infiltrations pourrait d'ailleurs être datée par la radioactivité du carbone 14.

Par quel mécanisme s'opèrent ces pollutions? La plus simple hypothèse est celle de la contamination par les vents et les pluies, les nuages entraînant des fumées précipiteraient, avec le ruissellement, les suies chargées d'hydrocarbures. Dans ces conditions, les sols forestiers des régions les plus proches des villes et des centres industriels devraient être les plus pollués.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons demandé à l'Alliance Française d'Oslo de bien vouloir nous adresser des terres provenant des régions en partie désertiques au delà du cercle polaire. Des échantillons de terres de pâturages de rennes près de Kirkènes (1500 km d'Oslo) situés à l'Est du cap Nord, ont montré, eux aussi, la présence de benzo-3.4 pyrène (1 μg pour 100 g environ).

On peut donc penser qu'aucune région terrestre de l'hémisphère Nord n'échappe à la contamination plus ou moins considérable par les produits de combustion. Ayant pénétré dans le sol et n'étant plus soumis aux oxydations aériennes, les hydrocarbures incomplètement brûlés restent, semble-t-il, assez stables puisque, même en profondeur, on peut en trouver encore des quantités appréciables. Dans l'atmosphère, par contre, sous l'influence de la lumière (2), des rayons ultraviolets, des orages et de l'ozone

formés le benzo-3.4 pyrène peut être partiellement détruit : Il y a là un problème posé, comparable à celui de la dispersion des éléments radioactifs par l'atmosphère lors des explosions atomiques. Dans cette conjecture, la contamination plus ou moins directe de tous les milieux terrestres de culture végétale doit être recherchée.

Enfin, une autre hypothèse peut être envisagée et mériterait d'être vérifiée : celle de la formation endogène de benzo-3.4 pyrène par le développement de microorganismes anaérobies.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) Avec l'assistance de J. Richepin et A. Le Guenec.

(2) Hans L. Falk, Ph. D. Ingrid Marteul M. S. et Paul Kotin, M. D. Los Angeles (*Archives of Industrial Health*, 13, 1956, p. 13 à 17).

(*Institut Médico-Légal* et *Laboratoire Municipal de Paris.*)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 FÉVRIER 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° CHARLES ALAIS. *Science du lait et principes des techniques laitières.*

2° Institut français de coopération technique. Faculté d'agronomie de Karadj (Iran). *Colloque sur la conservation et la restauration des sols (Lutte contre l'érosion), tenu à Téhéran du* 21 *mai au* 11 *juin* 1960. *Compte rendu général.*

3° Jardin botanique de l'État (Bruxelles). *Flore générale de Belgique,* publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Bryophytes.* Volume II. Fascicule II, par FERNAND DEMARET et ÉMILE CASTAGNE.

4° Monographs of the physiological Society. *Renal function,* by W. J. O'CONNOR.

5° *Historia abreviada de la Academia de ciencias de La Habana,* por JORGE LE-ROY Y CASSA. *Desenvolvimiento de la Academia de ciencias de La Habana desde el año* 1928 *hasta su centenario en* 1961, por LUIS F. LEROY Y GÁLVEZ.

6° *Bulletin of the cancer Institute.* Okayama University, Medical School. N° 1.

## COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1962, ouvert en la séance du 29 janvier, est clos en celle du 5 février.

53 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. MATHÉMATIQUES : *Prix Francœur, Carrière.* — MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Henri de Parville.* — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. Astronomie : *Prix Damoiseau, Deslandres.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon, A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, A. Lallemand.

IV. Géographie : *Prix Binoux, Aimé Laussedat.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J. Coulomb, A. Gougenheim.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, A. Gougenheim.

VI. Physique : *Prix Hughes, Prix en hommage aux savants français assassinés par les allemands en* 1940-1945. — MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, C. Gutton, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Lecomte, J. Laval.

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, L. La Caze, fondation Cahours, médaille Berthelot, prix Émile Jungfleisch, fondation Charles-Adam Girard.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier.

VIII. Géologie : *Prix Joseph Labbé, Carrière, fondation Paul Fallot.* — MM. Ch. Jacob, F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, J. Wyart, C. Arambourg.

IX. Botanique : *Prix de Coincy, Foulon.* — MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, R. Gautheret.

X. Zoologie : *Prix Foulon.* — MM. É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy, Cl. Bressou, Em. Fauré-Fremiet.

XI. Économie rurale : *Prix Paul Marguerite de la Charlonie, Foulon,* M^me^ *Albert Demolon.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine, R. Gautheret.

XII. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Bréant, Lannelongue, Jean Dagnan-Bouveret, Rochat-Juliard, fondation du docteur et de* M^me^ *Peyré.* — MM. Ed. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, Chr. Champy, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, H. Mondor, N..., N....

XIII. Cancer et Tuberculose : *Fondation Roy-Vaucouloux, prix Marie Léon-Houry.* — MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, A. Lacassagne, Chr. Champy, F. Perrin, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré.

XIV. Physiologie : *Prix Montyon, Pourat.* — MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret.

XV. Applications de la Science a l'Industrie : *Prix Henry Le Chatelier.* — MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, G. Ribaud, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté, L. Velluz.

XVI. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

XVII. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville.* — MM. A. Denjoy R. Heim, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. G. Ribaud; L. Fage; J. Duclaux.

XVIII. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. A. Denjoy, R. Heim; L. de Broglie, R. Courrier.

XIX. *Prix Henri Becquerel, Gustave Roux, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, d'Aumale, Berthault, fonds des Laboratoires, Doistau-Émile Blutet, fondation Richard, fonds des Bourses, fonds d'Assistance.* — MM. A. Denjoy, R. Heim; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

XX. *Prix fondé par l'État* (Grand prix des sciences mathématiques et physiques). — Le Secrétaire perpétuel et les Membres de la Division des sciences mathématiques et physiques; les Membres libres, non résidants et industriels considérés comme appartenant à cette Division : MM. A. de Gramont, Ch. Camichel, C. Gutton, J. Duclaux, G. Darrieus, H. Parodi, G. Dupouy, P. Dassault, L. Néel, L. Escande, R. de Mallemann, A. Léauté, H. Milloux.

XXI. *Prix Jules Mahyer* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon G. Ribaud, R. Garnier.

XXII. *Prix du Général Muteau* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Darrieus, P. Dassault, P. Tardi.

XXIII. *Prix Bordin* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Delépine, G. Roubaud, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, Ch. Dufraisse.

XXIV. *Prix Petit d'Ormoy* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Delépine, É. Roubaud, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, Chr. Champy, Ph. Guinier, R. Fabre.

XXV. *Prix Saintour* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Delépine, É. Roubaud, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, Ch. Dufraisse.

XXVI. *Prix Millet-Ronssin.* — MM. R. Courrier; Ch. Jacob, G. Delépine; R. Souèges, R. Heim; É. Roubaud, L. Fage.

XXVII. *Prix du Docteur et de* M^me^ *Henri Labbé.* — MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Chr. Champy, R. Fabre.

XXVIII. *Prix Jean-Marie Le Goff.* — MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, Chr. Champy, R. Fabre.

XXIX. *Prix Paul Bertrand.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, J. Piveteau, L. Plantefol. R. Gautheret.

XXX. *Prix Henry Wilde.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, A. de Gramont, L. de Broglie, G. Fayet, É.-G. Barrillon, A. Portevin, R. Courrier, G. Ribaud.

XXXI. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. A. Denjoy; L. de Broglie, R. Courrier; A. de Gramont, G. Ribaud; G. Bertrand, L. Hackspill; L. Binet, Fr. de Gaudart d'Allaines.

XXXII. *Prix Lamb.* — MM. L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Courrier, M. Roy, P. Dassault, F. Perrin, R. Brard.

XXXIII. *Prix André Policard-Lacassagne.* — MM. R. Courrier; G. Ribaud; G. Bertrand; R. Souèges; P.-P. Grassé; R. Fabre; L. Binet; J. Tréfouël; G. Dupouy.

XXXIV. *Fondation Charles-Léopold Mayer.* — MM. R. Courrier; M. Delépine, G. Champetier; R. Souèges, R. Heim; P.-P. Grassé, Em. Fauré-Fremiet; R. Fabre, M. Fontaine; L. Binet, Fr. de Gaudart d'Allaines; J. Duclaux, L. Hackspill.

XXXV. *Fondation Jaffé.* — MM. A. Denjoy, R. Heim; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXVI. *Prix Cognacq-Jay (Samaritaine).* — MM. L. de Broglie, R. Courrier; H. Villat, L. Leprince-Ringuet; P. Pascal, P.-P. Grassé.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Établissement d'une structure ordonnée* Fe Ni *par irradiation aux neutrons.* Note (*) de MM. **Jean Paulevé, Daniel Dautreppe, Jean Laugier** et **Louis Néel**.

L'irradiation aux neutrons, sous champ magnétique, de fer-nickel à 50 %. donne naissance à une très forte anisotropie magnétique due à la formation d'une structure FeNi du type AuCu. La température critique de la transformation ordre-désordre correspondante est voisine de 330°C. La mise en ordre est sensible à la direction du champ magnétique.

Les premières expériences d'irradiation aux neutrons sous champ magnétique, à température ordinaire, d'alliages polycristallins de fer-nickel avaient mis en évidence ([1]) l'apparition d'une anisotropie magnétique uniaxiale que nous proposions d'interpréter comme l'effet de l'établissement d'une surstructure d'orientation ([2]).

La poursuite des irradiations dans une large gamme de température montre que, dans le cas de l'alliage fer-nickel à 50 %, le phénomène est plus complexe. Les figures 1, 2 et 3 représentent les variations de l'énergie d'anisotropie E observées, à diverses températures, en fonction du flux intégré, sur des échantillons polycristallins. Les irradiations sont faites dans la pile piscine *Mélusine*. Le flux indiqué est le flux de neutrons rapides intégré d'énergie supérieure à 1 MeV. Il représentait environ 15 % du flux neutronique total.

L'anisotropie obtenue est toujours uniaxiale et la direction de facile aimantation macroscopique coïncide avec celle du champ magnétique appliqué pendant l'irradiation. Elle atteint, à 300°C, après une irradiation de $1,7.10^{19}$ nvt (rapides) : $2.10^6$ ergs/cm$^3$, valeur incompatible avec une surstructure d'orientation.

L'étude de la diffraction des rayons X sur cet échantillon, irradié à 300°C, a permis de mettre en évidence l'existence dans les cristallites d'une surstructure du type AuCu (L 10). On n'observe pas de déformation quadratique, ni de variation de paramètre, à la précision de $5.10^{-4}$, par rapport à la maille initiale.

Il y a donc eu établissement d'un ordre à longue distance des atomes de fer et nickel. L'examen des raies de surstructure des cristallites révèle la présence de plans de fer et de nickel (100) et (110) sensiblement perpendiculaires au champ magnétique de traitement. Étant donné l'anisotropie magnétique macroscopique observée, il faut admettre que par suite des interactions magnétiques des liaisons avec l'aimantation, les domaines

ordonnés ne se développent pas au hasard. En particulier dans les cristallites ayant un axe [100] ou [110] sensiblement parallèle à l'aimantation imposée par le champ de traitement, l'ordre développe préférentiellement des plans alternés de fer et de nickel perpendiculaires à ces axes. On peut

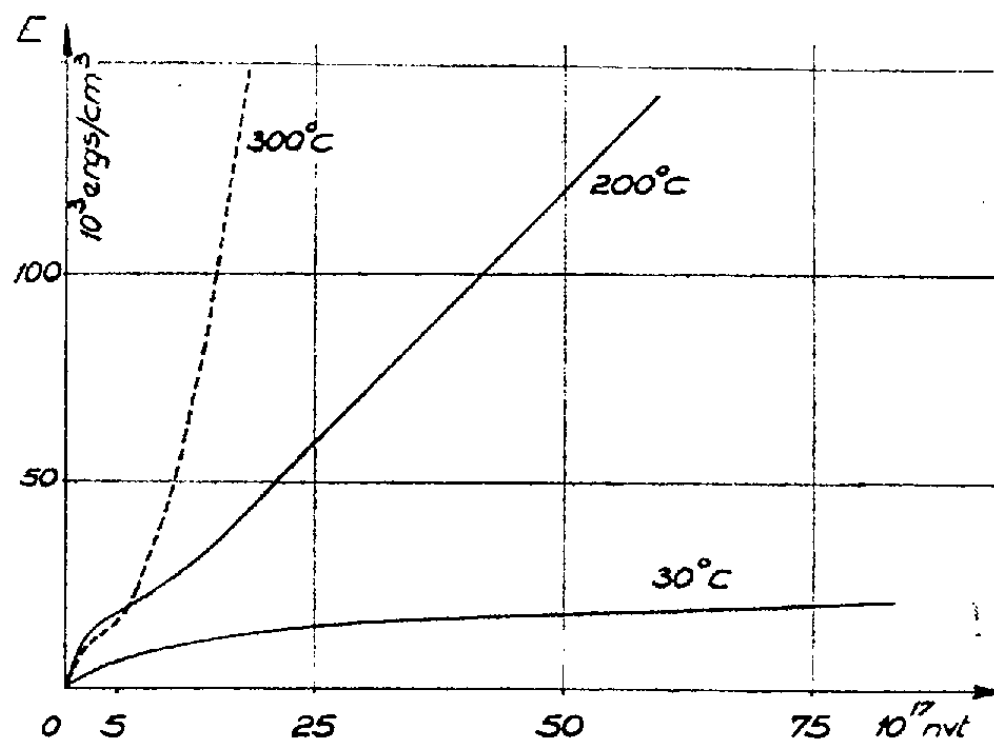



Fig. 1. — Energie d'anisotropie à 30 et 200°C en fonction du flux intégré de neutrons rapides.

en conclure que, dans un monocristal ordonné, les directions de facile aimantation seront [100], $[0\bar{1}1]$ et [011]. Ces trois directions étant, dans la structure ordonnée, perpendiculaires à des plans alternés de fer et de

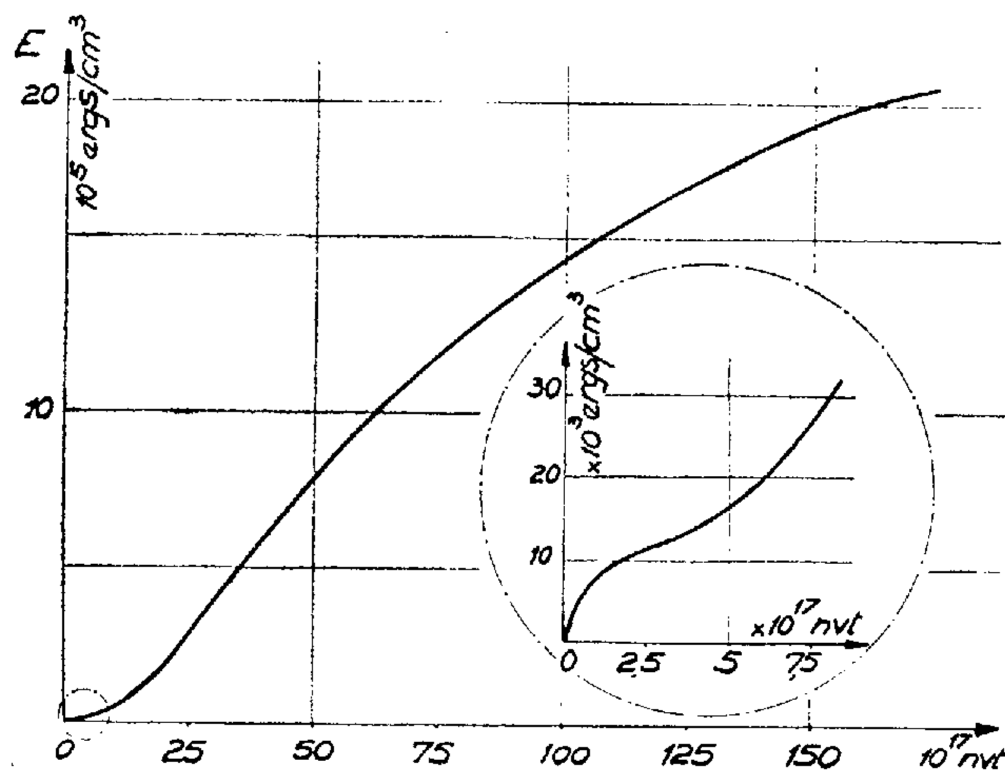



Fig. 2. — Energie d'anisotropie à 300°C en fonction du flux intégré de neutrons rapides

nickel, sont d'ailleurs très différenciées des autres directions. Les directions $[0\bar{1}1]$ et [011] sont évidemment équivalentes.

Dans un polycristal, malgré la présence de ces trois directions de facile aimantation, deux d'entre elles étant orientées au hasard dans un plan sensiblement perpendiculaire au champ de traitement, la direction du champ reste macroscopiquement une direction unique de facile aiman-

tation. Des études actuellement en cours sur des monocristaux doivent préciser les énergies d'anisotropie liées aux différents axes.

Cette apparition d'une forte anisotropie dans les cristallites s'accompagne naturellement d'une forte augmentation du champ coercitif qui dépasse 40 Oe, au lieu de 0,5 dans l'échantillon non irradié, et d'une diminution considérable de perméabilité. Les valeurs de l'aimantation à saturation, mesurées [3] dans un champ de 30 000 Oe, ne sont pas sensiblement modifiées. Par contre du fait de la dispersion des directions de facile aimantation d'un cristallite à l'autre, la saturation n'est atteinte que dans des champs de 6 000 Oe parallèlement au champ de traitement et 15 000 dans la direction perpendiculaire. L'apparition d'un état ordonné à 300°C est confirmée par la mesure de la résistance électrique en pile qui accuse une importante diminution, caractéristique de l'établissement de l'ordre.

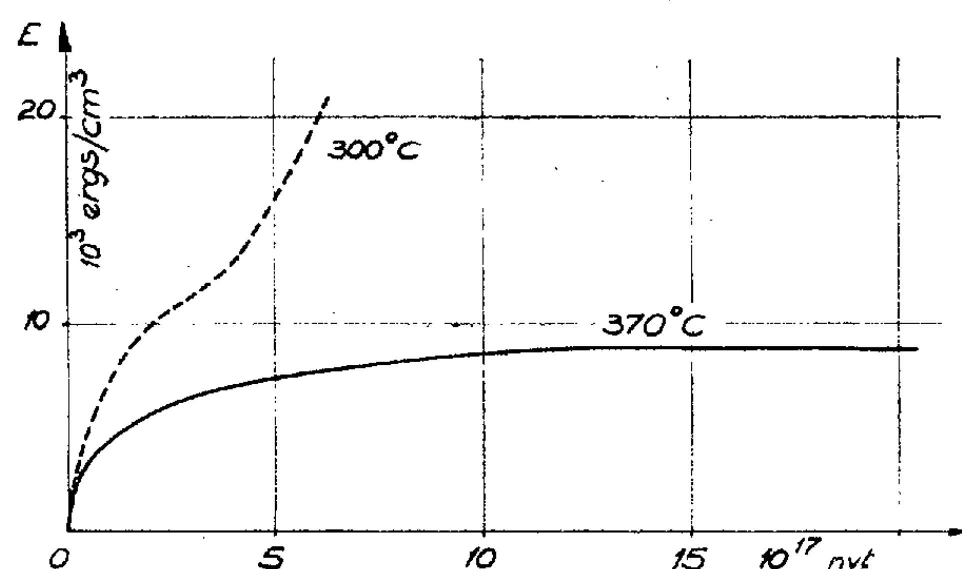



Fig. 3. — Energie d'anisotropie à 370°C en fonction du flux intégré de neutrons rapides.

Ces études de cinétique se poursuivent actuellement mais leurs résultats sont déjà parfaitement significatifs.

L'examen des courbes d'établissement de l'anisotropie magnétique E, à diverses températures, montre que la forte anisotropie due à l'ordre n'apparaît plus au-dessus de 330°C, ce qui correspondrait à la température critique de cette transformation ordre-désordre. Aux plus basses températures, les durées d'irradiation ont été insuffisantes pour permettre d'atteindre de très fortes valeurs de E, mais un échantillon présentant une très forte anisotropie établie à 300°C et irradié à température plus basse donne toujours un accroissement de E, montrant ainsi que le degré d'ordre permis à basse température n'est pas encore atteint, ce qui est en accord avec les théories de l'ordre.

Au-dessus de 330°C on atteint rapidement (*fig.* 3) une valeur limite de E. Cette énergie d'anisotropie peut être due à l'ordre à courte distance ou à une surstructure d'orientation, les valeurs extrapolées des expériences de Ferguson [4] sont en effet compatibles avec les valeurs observées.

L'accroissement rapide de E qu'on note au début des irradiations, en dessous de la température critique pourrait s'interpréter de la même manière, l'ordre à longue distance se développant ensuite.

Signalons que Dekhtyar et Kazantseva ([4]) avaient déjà pu mettre en évidence vers 300-360°C, sur un alliage de fer-nickel à 50 %, des anomalies de perméabilité, champ coercitif et aimantation à saturation qu'ils attribuaient à un ordre à courte distance.

*En conclusion*, l'activation des processus de diffusion par irradiation, déjà exploitée par plusieurs auteurs pour l'étude des transformations ordre-désordre ([5]), ([6]), a permis ici de mettre en évidence une nouvelle transformation ordre-désordre inconnue jusqu'ici, impossible à établir par traitement thermique à cause de sa trop basse température critique.

On note de plus, au cours de l'établissement de l'ordre, l'influence directrice du champ magnétique qui opère une sélection entre différents plans cristallographiquement identiques.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) J. Paulevé et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3804.

([2]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225.

([3]) R. Pauthenet, Communication personnelle.

([4]) M. V. Dekhtyar et N. M. Kazantszva, *Fiz. Metal. Metalloved*, 8, 1959, p. 412.

([5]) Dienes et Damask, J. *Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1713.

([6]) R. H. Kernohan et M. S. Wechsler, *J. Phys. Chem. Solids*, 18, 1961, p. 175.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La mesure et l'étude du dichroïsme circulaire optique dans le développement des synthèses stéréospécifiques.* Note (*) de M. **Léon Velluz.**

Dans le cadre d'ensemble de travaux concernant la synthèse stéréospécifique et totale de plusieurs principes naturels, en particulier des matières stéroïdes, nous avions développé, en 1959, quelques recherches particulières touchant aux mesures de dispersion rotatoire entre 240 et 600 mμ; ceci à l'aide d'un appareil enregistreur conçu et réalisé pour effectuer des mesures pratiques dans le visible et l'ultraviolet ([1]).

Les déterminations effectuées avec le nouveau dispositif avaient pour principal objet de concourir à l'analyse des nombreuses matières prenant notamment leur origine, au cours d'une vingtaine de transformations successives, dans l'élaboration intégrale de l'hormone féminine. Les données ainsi recueillies en grand nombre, du fait même des importantes facilités que procurait l'appareillage, avaient déjà permis un meilleur cheminement des travaux préparatifs, voire quelques observations de base sur l'additivité des valeurs optiques de structures stéroïdes di- et tricétoniques ([2]), lorsque l'étude dut être bientôt interrompue au profit d'une méthode plus pratique.

C'était, en effet, une nécessité évidente, dans le domaine où l'on travaillait, de ne pas obtenir lors des mesures d'absorption suivant les longueurs d'onde un fond continu venant à masquer, par un effet d'ensemble de la molécule, l'asymétrie réelle des chromophores absorbant dans le visible ou l'ultraviolet proche. Il était pour nous fondamental de connaître dès sa genèse l'orientation, au sens du principe de Pasteur, de chaque centre d'asymétrie nouvellement créé : toute erreur sur ce point engendrait un échec quasi inéluctable.

Pour confirmer nos vues sur l'intérêt qu'offrirait alors l'étude, non plus de la dispersion rotatoire, mais de l'effet de dichroïsme circulaire optique présenté par les produits ayant comme caractéristique d'absorber différemment les lumières polarisées circulaires, droite et gauche, une méthode de mesure de ce phénomène fut alors instaurée par M. Grosjean et M. Legrand ([3]).

Dans le dispositif original décrit par ces auteurs en 1960 un faisceau monochromatique polarisé rectilignement traverse une lame de phosphate monoammonique taillée perpendiculairement à l'axe optique. On sait que ce cristal soumis à un champ électrique parallèle à l'axe devient biréfringent pour un faisceau lumineux se propageant le long de cet axe (effet Pockel). La grandeur et le signe du retard dépendent de l'intensité et du signe du champ électrique. Il est donc possible, en orientant convenablement la lame par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente et en appliquant une tension alternative d'amplitude suffisante sur ses deux faces, d'obtenir au cours d'une période de la tension alternative une lumière allant d'une polarisation circulaire droite à une polarisation circulaire gauche et vice versa, en passant par toutes les lumières elliptiques intermédiaires.

L'appareil de M. Grosjean et M. Legrand réalise l'enregistrement continu et direct, en fonction de la longueur d'onde, de la différence des deux indices d'extinction moléculaire relatifs aux deux types de lumière et légèrement distincts l'un de l'autre; leur écart est faible par rapport à l'indice d'extinction moléculaire moyen.

La gamme ainsi couverte s'étend de 6 000 Å jusque vers 2 200 Å. La durée d'un enregistrement est de l'ordre d'une vingtaine de minutes et la mesure est indépendante de la valeur absolue de rotation optique des produits soumis à l'examen.

J'examine brièvement, dans cette Note, les premiers résultats généraux fournis par cette mesure physique à la faveur de son application, depuis deux ans, sur une large échelle. Ils couvrent d'ores et déjà une variété de structures suffisamment étendue pour former un ensemble cohérent de conclusions, d'une valeur convenablement vérifiée et corroborée par des faits expérimentaux d'ordre préparatif.

1. Il vient d'être fait allusion à la difficulté provenant d'un effet d'ensemble de la structure qui dissimule en dispersion rotatoire simple l'influence caractéristique d'un chromophore. Deux exemples typiques, pris entre plusieurs dizaines de cas analogues, vont permettre d'abord d'illustrer dans ce cas l'intérêt des déterminations de dichroïsme circulaire.

Telle est, entre autres, une matière stéroïde cétonique en 17 et diénique en 5-7 (I) ([4]). C'est un fait d'expérience que la contribution du système conjugué vient à brouiller ici la courbe de dispersion. Comme on le voit sur la figure 1, la courbe de dichroïsme révèle au contraire avec la plus grande netteté la présence du carbonyle 17 par un maximum à 305 mμ. Quant à l'arrangement diénique-5.7, lui-même privé de dichroïsme dans la région intéressant le carbonyle 17, son influence ne limite le tracé qu'aux plus courtes longueurs d'onde, inférieures à 300 mμ, par sa propre absorption.

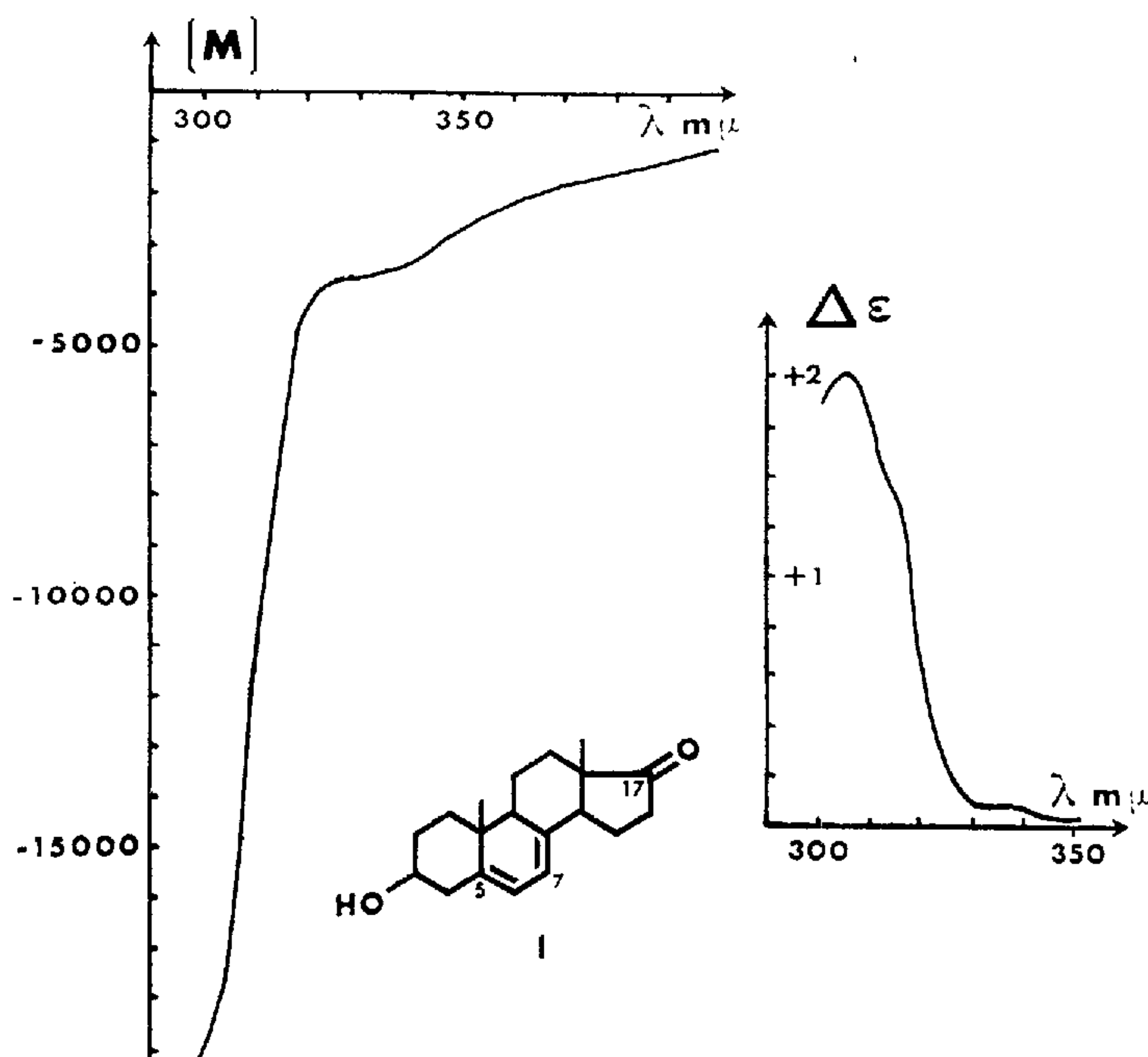



Fig. 1.

De façon analogue, lorsque deux chromophores affectent une même structure, le dichroïsme peut se montrer bien supérieur à la dispersion rotatoire. Si, par exemple, pour une molécule insaturée 1-4 et dicétonique en 3-20 (II), il s'avère pratiquement impossible de déceler le carbonyle en 3 par simple examen de la courbe de dispersion rotatoire — dont la même forme en S s'observe aussi bien en présence d'un seul chromophore cétonique en 20 —, la figure 2 montre clairement que les accidents structuraux 3 et 20 sont au contraire faciles à séparer en dichroïsme puisqu'ils absorbent dans des régions distinctes. Le carbonyle en 3 offre un dichroïsme négatif qui se manifeste entre 335 et 400 mμ. Le carbonyle en 20, de dichroïsme fortement positif, se reconnaît sans difficulté vers 300 mμ.

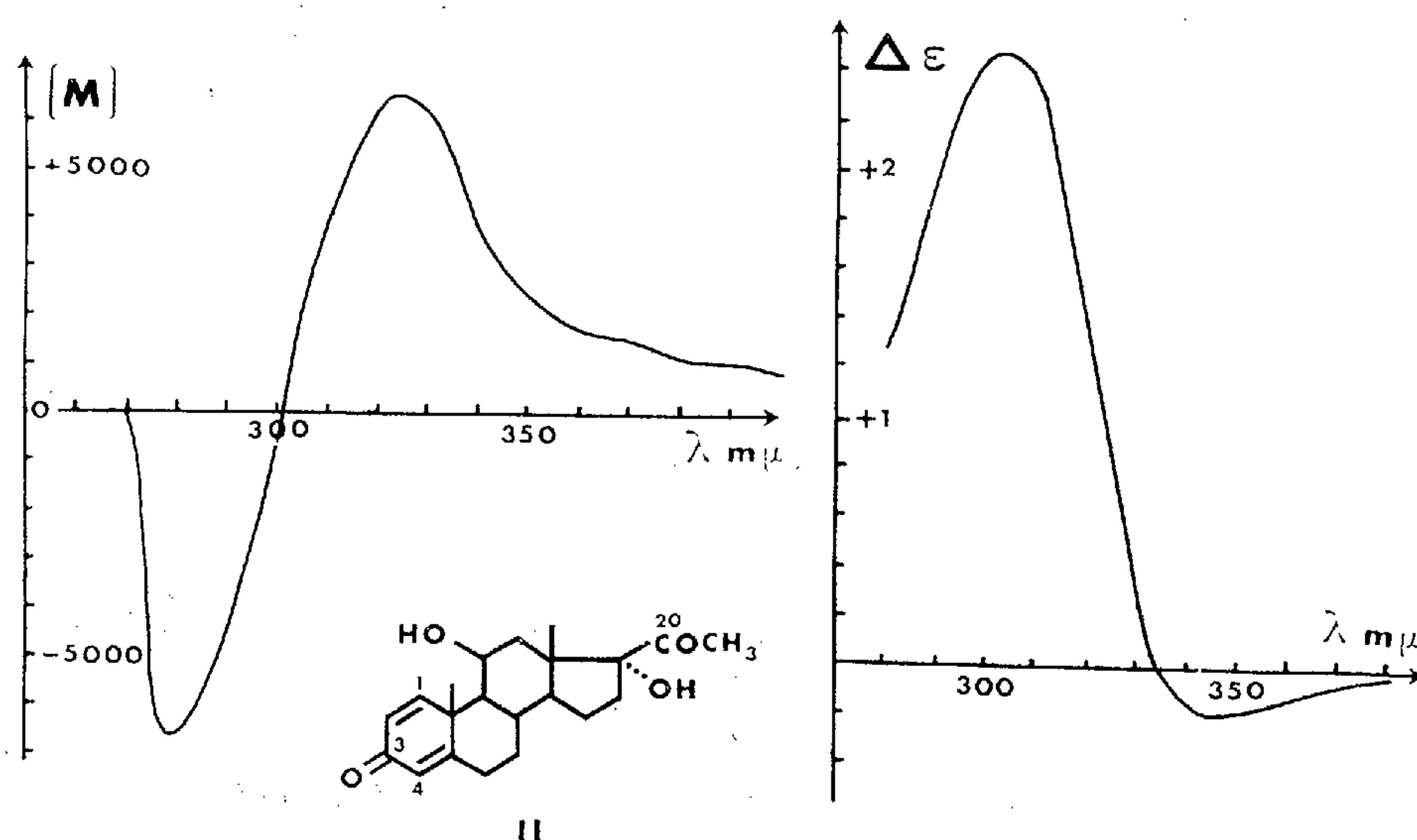
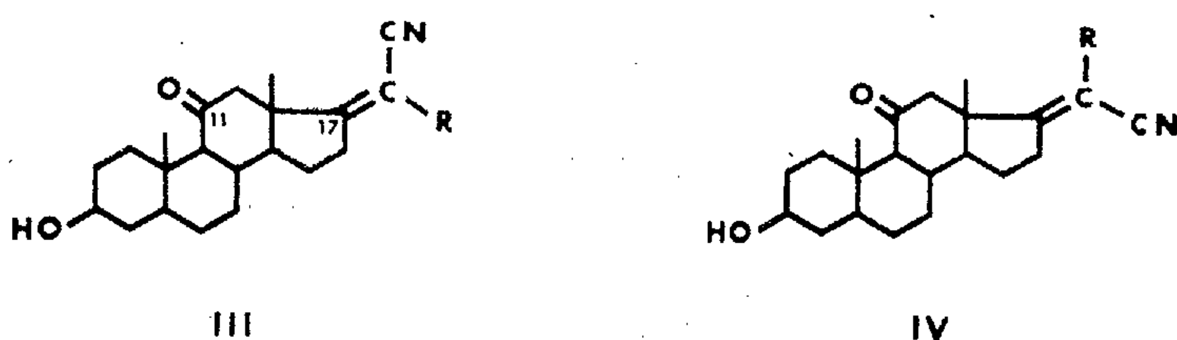



Fig. 2.

De la même manière, il peut survenir que le dichroïsme décèle des interactions sélectives entre différents groupes chimiques insérés sur une structure et apparemment éloignés l'un de l'autre. Il en est ainsi dans le groupe des stéroïdes carbonylés en 11, porteurs en 17 d'une chaîne latérale cyano-éthylénique offrant deux isomères (III, IV). L'un d'eux présente la particularité d'une inversion de l'absorption dichroïque du carbonyle 11, sous l'influence très vraisemblable du groupe cyané.

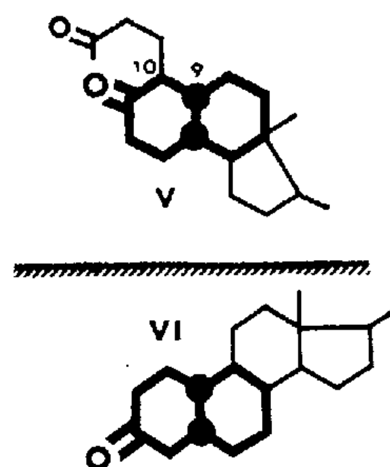



En fait, selon nos essais et toutes les fois qu'une molécule a comporté un ou plusieurs chromophores optiquement actifs entre 2 600 et 6 000 Å,

la mesure et l'interprétation du dichroïsme circulaire nous ont fourni jusque-là, sauf de rares exceptions, des résultats précis et sélectifs sur la configuration spatiale au voisinage de chaque chromophore.

2. L'établissement rapide des orientations permet plus particulièrement, lors de la synthèse stéroïde totale, de trancher sur l'heure l'importante ambiguïté des jonctions cis et trans des β-décalones.

Ainsi, il fut possible de cette manière de reconnaître très sûrement la configuration V, antipodale de la série stéroïde normale VI, dans un composé tricyclique issu de l'hydrogénation d'un précurseur 9.10-éthylénique. En ne considérant que les bicycles cis-décalones des deux structures (V, VI), celles-ci apparaissent, en effet, comme images l'une de l'autre et il leur correspond des dichroïsmes de signe opposé.



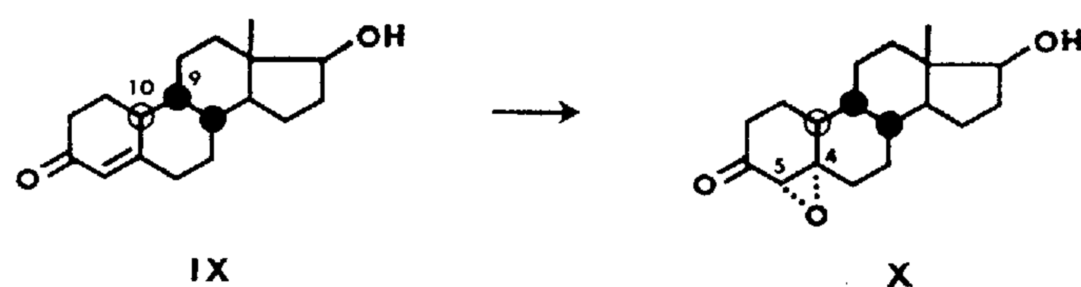

La connaissance précoce d'une nature cis ou trans de la jonction ne présente pas ici un simple aspect d'information structurale. Elle permet en outre de prévoir, compte tenu des règles classiques d'énolisation des β-décalones, le cours de certaines réactions subséquentes. Il apparaît de la sorte que des arrangements tricycliques de types VII-VIII seront respectivement alcoylables dans les futures positions 6 et 10 du système tétracyclique final stéroïdien.




Lors du problème de la méthylation angulaire en 10 β, les valeurs du dichroïsme circulaire permettront aussi de contrôler, après saturation en 4-5, la stéréosélectivité de la transformation. D'après nos résultats ([5]), le signe et l'amplitude des courbes correspondent aux données suivantes :

| Signe. | Amplitude. | Orientation en 5. | Orientation en 10. |
|---|---|---|---|
| + | Très faible | α | α |
| + | Forte | α | β |
| — | » | β | α |
| — | Faible | β | β |

A l'égard de l'application du dichroïsme aux cétoépoxydes ([6]), dans le domaine encore peu exploré des 9β,10α-stéroïdes, ses conclusions ont déjà permis de fixer le sens de l'époxydation d'une double liaison 4-5 (IX, X) alors qu'aucune analogie n'autorisait dans ce cas une prévision valable.




3. Ainsi que nous l'avons déjà rappelé ([7]), les synthèses stéréospécifiques multistades ne peuvent être entreprises favorablement que s'il est possible de contrôler leur progression tout au long du chemin prévu, d'établir l'authenticité des termes de passage, de déceler au plus tôt les déviations qui risquent d'en compromettre la réussite.

Dernière née des méthodes d'analyse optique, l'étude approfondie du dichroïsme circulaire nous apparaît maintenant aussi simple que les méthodes les plus usuelles de la spectrographie. Elle est ainsi de nature à apporter une aide substantielle dans les diverses réalisations touchant aux matières organiques précieuses et sous la seule réserve d'y opérer au plus tôt sur des matières optiquement actives. Ne jouant que sur des structures asymétriques, la méthode n'est naturellement pas gênée par la présence de tiers produits ou de solvants. Il en résulte l'avantage supplémentaire de pouvoir envisager son application directe aux milieux réactionnels et, si besoin est, de procéder à l'étude cinétique des transformations sans être trop contrarié par la couleur ou la fluorescence des solutions ([8]).

Mais, à la vérité, la nouvelle méthode ne constitue pas seulement un outil de contrôle dans le développement des synthèses stéréospécifiques. Elle offre encore la possibilité de recherches structurales importantes et d'intérêt essentiellement théorique. C'est ainsi qu'il a été possible récemment d'entrevoir par ce moyen une délocalisation du doublet $\pi$ de la double liaison de certains cétostéroïdes insaturés ([9]). Les valeurs singulières du dichroïsme ont ici permis de considérer que la densité électronique était sans doute susceptible d'être transférée par rapport au plan de la molécule sitôt qu'on inversait le centre 8. Or, il apparaît qu'un tel déplacement, s'il vient à être confirmé, doit entraîner une différence de réactivité chimique appréciable, par exemple lors des diverses attaques de l'insaturation. Il peut offrir de ce fait de réelles incidences d'application, comme il faut s'y attendre lors de toute étude poussée des mécanismes réactionnels.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) M. GROSJEAN, A. LACAM et M. LEGRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1495.
([2]) M. LEGRAND, A. LACAM et R. VIENNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 792.

(3) M. Grosjean et M. Legrand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2150.

(4) Les figures présentées dans cette Note comportent à gauche la courbe de dispersion rotatoire (en abscisse les longueurs d'onde et en ordonnée la rotation moléculaire) et à droite la courbe de dichroïsme circulaire (en abscisse les longueurs d'onde et en ordonnée la différence $\Delta\varepsilon$ des coefficients d'extinction moléculaire gauche et droit, $\varepsilon_g - \varepsilon_d$). Toutes les déterminations ont été effectuées en dioxane.

(5) L. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.

(6) M. Legrand, R. Viennet et J. Caumartin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2378.

(7) L. Velluz, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1643.

(8) Ce fait a pu être vérifié récemment à Göttingen par le Prof. Dr. H. Brockmann (Communication privée).

(9) M. Legrand et R. Viennet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 322.

*(Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.)*

ALGOLOGIE. — *Sur un genre nouveau d'Ectocarpale :* Epinema *nov. gen.* (E. rhizoclonii *nov. sp.*). Note (*) de M. **Pierre Dangeard.**

On s'accorde en général pour reconnaître que les Ectocarpales, parmi les Algues brunes, forment un groupe primitif. D'autre part on sait qu'il existe dans ce groupe un ensemble de genres aux caractères plus simples encore, n'ayant souvent de commun entre eux que leur petite taille et la nature réduite de leur thalle microscopique. Dans bien des cas cette réduction extrême semble due au parasitisme, à l'endophytisme ou à l'épiphytisme, comme il arrive dans les genres *Streblonema*, *Microsyphar*, *Phæostroma*, *Endodictyon*.

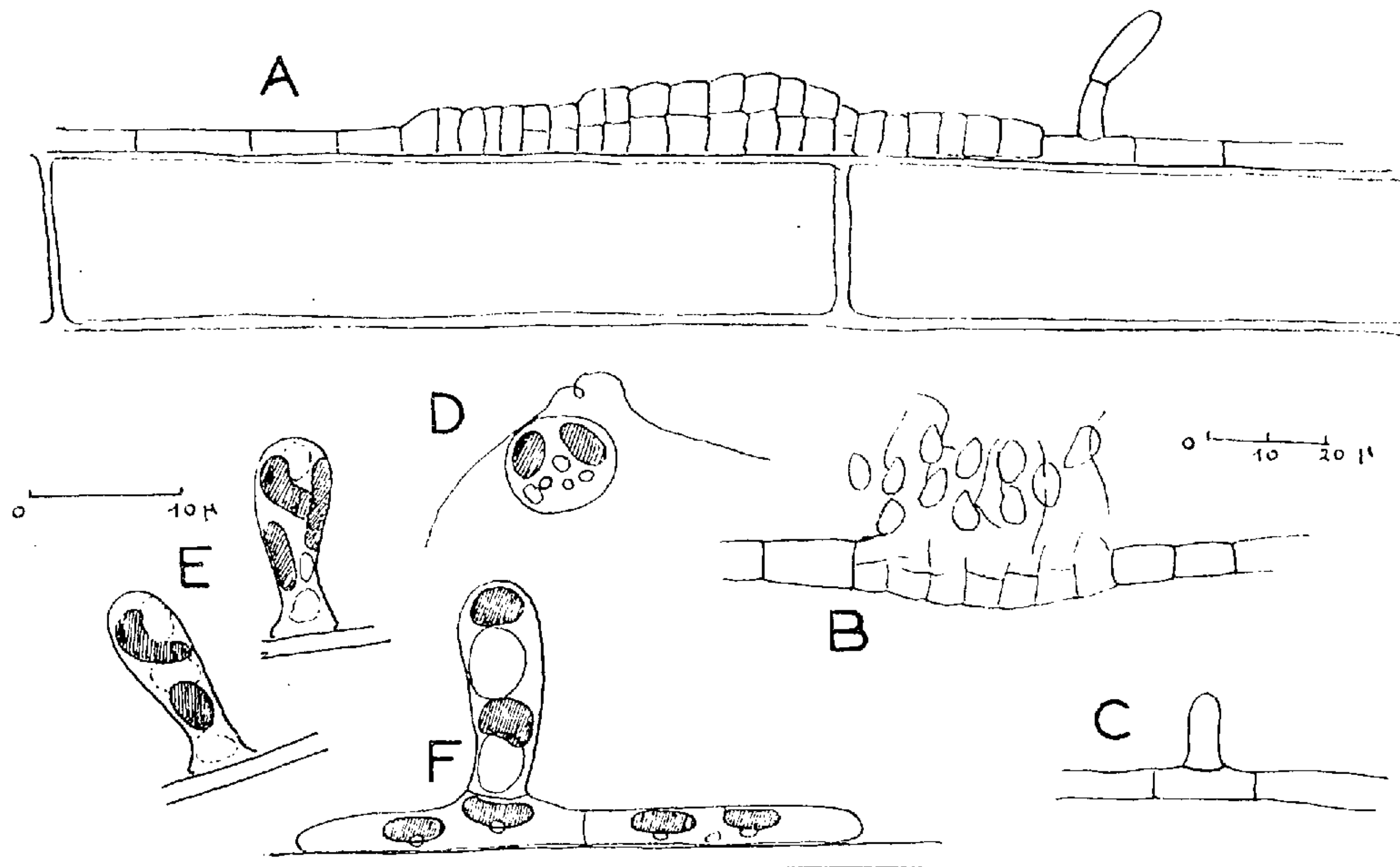
L'Algue dont il va être question dans cette Note est évidemment une Ectocarpale, mais la dégradation de son thalle n'est pas le fait du parasitisme, mais plutôt de l'épiphytisme. Nous l'avons observée vivant sur des *Rhizoclonium*, genre d'algues vertes, recueillis dans le bassin d'Arcachon à Gujan. Ces *Rhizoclonium* qui vivent sur le sable vaseux sont des filaments verts composés d'une seule file de cellules et non ramifiés d'un diamètre de 30 à 40 μ et s'étendant sur une très grande longueur (certainement plusieurs décimètres). Or dans la station où nous avons récolté ces *Rhizoclonium*, les filaments portaient très souvent une Ectocarpale fort curieuse, puisqu'elle vit appliquée sur la membrane de l'Algue verte et qu'elle constitue un simple filament rectiligne composé d'une file de cellules très étroites à plastes bruns (*fig.* A). Le filament n'est pas ramifié [1], mais il porte ordinairement des poils incolores assez nombreux développés vers l'extérieur. En outre le simple filament qui constitue le thalle montre de place en place des renflements pluricellulaires d'épaisseur très variable qui correspondent à des sporanges pluriloculaires. Ceux-ci ont donc une situation intercalaire.

Le simple filament qui constitue le thalle est très mince et son diamètre n'est que de 5 à 6 μ, mais il peut atteindre une longueur relativement considérable, comme par exemple 2 ou 3 mm. En effet, dans les cas favorables, on peut suivre sans interruption le même individu s'étendant à la surface du *Rhizoclonium* sur une longueur correspondant à 20 ou 30 cellules de l'Algue verte, alors que celles-ci ont en moyenne une centaine de microns de longueur.

Deux thalles de l'Ectocarpale peuvent exister sur un même filament de *Rhizoclonium*, côte à côte, ou se succédant dans le sens de la longueur et sans doute d'autres dispositions sont-elles possibles, mais il est parfois difficile de s'en assurer : en effet lorsqu'on cherche à suivre un thalle déterminé jusqu'à son extrémité libre, il arrive que celui-ci change légèrement sa direction et par une courbure quelque peu hélicoïdale vienne à passer au-dessous du filament de *Rhizoclonium* qui le masque et ne permet

pas de s'assurer de sa continuité. C'est donc seulement sur des thalles parfaitement rectilignes, comme il s'en trouve, qu'on peut apprécier la course d'un filament individuel sans interruption. On peut noter alors qu'un même thalle peut posséder de nombreux sporanges intercalaires et aussi plusieurs poils de taille variable pouvant atteindre 100 à 150 μ de longueur.

Les cellules végétatives de l'Ectocarpale sont de taille variable, assez courtes au voisinage des sporanges et pouvant atteindre ailleurs 20 μ




Diagn. *Epinema rhizoclonii* nov. gen., nov. sp.

*Thallo epiphytico, lineari, simplici, uno cellularum ordine constituto, usque ad* 3 mm *longo,* 5-6 μ *lato, aliquibus pilis prædito, ad filum Rhizoclonii tota longitudine applicato. Generatio per sporangia intercalaria et sporas biciliatas. Spora germinante prominentiam, sicut pilum, producente.*

A. Thalle de l'*Epinema rhizoclonii* épiphyte sur un filament *de Rhizoclonium* sp. : On note la présence d'un sporange pluriloculaire et d'un poil. — B. Déhiscence d'un sporange pluriloculaire mettant en liberté de nombreuses zoospores. C. Début de la formation d'un poil. D. Zoospore. — E. Germination de zoospores à la surface d'un filament de *Rhizoclonium*. F. Jeune thalle provenant de la germination de la zoospore.

(Il est fourni deux échelles de grossissement, l'une pour les figures A, B, C, l'autre pour les figures de D à F).

ou plus de longueur. Chaque cellule renferme un noyau, des plastes bruns discoïdes, ou en forme de plaque pariétale, des granulations très réfringentes qui se colorent vitalement par le bleu de Crésyl (fucosane) et des vacuoles claires se colorant parfois en violacé d'une manière homogène. Des globules réfringents sont adjacents aux plastes et ne se colorent pas vitalement : ils correspondent sans doute à des pyrénoïdes. La structure cellulaire est donc typiquement celle d'une Ectocarpale. Lorsqu'un poil se développe, une papille incolore se dresse vers l'extérieur (*fig.* C), quelques plastes bruns s'y engagent ensuite et une cloison intervient. Le poil adulte est composé de cellules hyalines et ne possédant pas de zone méristématique distincte.

Les sporanges pluriloculaires ont une situation intercalaire le long du thalle où ils constituent des sortes de coussinets de forme lenticulaire divisés en nombreuses logettes par des cloisons transversales et perpendiculaires (*fig.* A). Nous avons assisté à la déhiscence qui met en liberté des zoospores formées à l'intérieur de chaque logette (*fig.* B). Ces zoospores sont piriformes, pourvues de deux cils inégaux et possédant généralement deux plastes bruns (*fig.* D). Deux stigmas ou points rouges sont souvent présents, différenciés sur chacun des phéoplastes. Il est à noter que la situation intercalaire des sporanges entraîne, après déhiscence, une discontinuité dans le thalle.

Les zoospores mises en liberté ont une nage rapide. Lorsqu'elles se fixent sur un filament de *Rhizoclonium*, elles s'allongent de façon à prendre une forme de massue et elles adhèrent au filament par une extrémité terminée par une partie élargie (*fig.* E). De cette sorte de disque partent ensuite deux prolongements se développant en sens inverse et qui produiront le début du thalle appliqué sur le support (*fig.* F). La partie de la spore originelle en forme de massue allongée se sépare du thalle proprement dit par une cloison en verre de montre, de sorte qu'un jeune thalle de l'Ectocarpale se compose de quelques cellules appliquées sur le filament du *Rhizoclonium* et d'un poil court, en forme de massue, provenant du corps de la zoospore (*fig.* F). Le thalle s'accroît pour donner un filament pluricellulaire unisérié et produisant de place en place des poils néoformés et finalement de nombreux sporanges pluriloculaires et intercalaires. Le poil primordial qui correspond au point d'implantation de la zoospore originelle finit par ne plus être reconnaissable sur un thalle complètement développé.

La manière dont la zoospore germe en produisant un thalle linéaire allongé, pourvu d'une sorte de poil (poil primordial) dérivant directement du corps de la zoospore fixée est assurément très particulière. L'adaptation étroite de cette algue à la vie épiphyte sur un filament d'un *Rhizoclonium*, dont elle épouse le caractère linéaire allongé, ne l'est pas moins. Le parasitisme nous montre fréquemment de ces exemples d'étroite adaptation du parasite à son hôte. L'épiphytisme peut, comme l'on voit, ne le céder en rien au parasitisme sous le rapport d'une rigoureuse concordance des dispositions morphologiques pour aboutir à une vie en commun déterminée.

Nous proposons pour ce nouveau genre le nom d'*Epinema* (de επι, dessus et νεμα, filament) avec l'espèce *E. Rhizoclonii*. Le genre le plus proche semble être *Phæostroma* Kuckuck, dont il diffère par son thalle linéaire filamenteux, ses sporanges pluriloculaires entièrement intercalaires, ses poils dépourvus de zone méristématique, son habitat très spécialisé.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) Le filament qui constitue le thalle n'est pas normalement ramifié. Cependant, dans les vieilles cultures, à la suite de l'attaque d'un Champignon parasite qui détruit les cellules du *Rhizoclonium*, les filaments prennent une configuration tortueuse et parfois émettent une ou plusieurs branches.

HISTOPATHOLOGIE. — *Étude sur le poumon des effets de l'addition de diatomite sur le pouvoir fibrosant de poussières de quartz.* Note (*) de

MM. **Albert Policard, Maurice Letort, Jean Charbonnier, André Collet,** Mme **Henriette Daniel-Moussard** et M. **Jean-Charles Martin.**

L'addition à des particules de quartz, fortement fibrosantes, de particules de silice amorphe, d'origine biologique (diatomite) et dénuées de nocivité, inhibe dans des proportions considérables, le pouvoir toxique et fibrosant que le quartz exerce dans le poumon. Cet effet inhibiteur s'exerce de façon durable, sans varier, même quatre mois après le début du test chez l'animal.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'addition de diatomite en particules fines à des poussières de quartz injectées dans la cavité péritonéale du Rat blanc inhibait à peu près totalement les réactions tissulaires habituelles vis-à-vis du quartz. Les lésions épiploïques obtenues, apparaissaient comme des dépôts de poussières inertes, aussi bien d'après les dosages chimiques de collagène, que d'après les examens histopathologiques.

Il nous a paru nécessaire, étant données certaines causes d'erreurs inhérentes au test péritonéal, de vérifier les résultats précédents à l'aide du test pulmonaire par injection intratrachéale.

Les séries expérimentales ont comporté des animaux ayant reçu, par injection intratrachéale (méthode chirurgicale), 30 mg de poussière de quartz de taille inférieure à 3 μ et des animaux ayant reçu la même quantité de quartz additionnée de 20 mg de poudre de diatomite de même taille. Les délais d'évolution ont été de un mois et quatre mois. Le délai d'un mois comporte deux séries d'essais. Les poumons sont pesés, broyés dans la neige carbonique et soumis au dosage chimique de l'hydroxyproline, acide aminé caractéristique du collagène. Une partie est réservée pour les examens histopathologiques habituels.

Les résultats sont évidents dans tous les cas et confirment sur le poumon, ceux que nous avions précédemment obtenus par test péritonéal. Le tableau ci-contre, qui rassemble le détail des dosages chimiques, montre que la diatomite a inhibé presque complètement la capacité fibrogène du quartz. L'augmentation du collagène en fonction du temps d'évolution des lésions au quartz pur est très rapide. Ce fait se révèle très favorable, dans les périodes tardives de l'évolution des lésions, pour la mise en évidence de l'inhibition par la diatomite.

On remarquera, dans le tableau, que les quantités de quartz, retrouvées dans les poumons, sont très voisines chez les animaux témoins, injectés au quartz seul, et chez les animaux injectés avec le mélange. L'inhibition du pouvoir fibrosant du quartz se manifeste non seulement par la très petite quantité de collagène, mais aussi par une valeur particulièrement faible du rapport collagène/quartz, qui représente, selon notre expérience, le meilleur indice de la nocivité des poussières minérales.

| Poussières injectées (mg). | Temps d'évolution (mois). | Nombre de rats. | Poids moyen des poumons frais (g) (*). | Poids de collagène formé par poumons (mg) (**). | Poids de quartz par poumon (mg). | Collagène / quartz. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quartz (30) ................ | – | 19 | 2,79 | 16,8 | 25,1 | 0,67 |
| Quartz + diatomite (30-20)... | 1 | 18 | 1,84 | 2,5 | 22,9 | 0,10 |
| Quartz (30) ................ | – | 18 | 2,65 | 12,0 | 18,7 | 0,64 |
| Quartz + diatomite (30-20)... | 1 | 17 | 1,65 | 3,8 | 19,4 | 0,19 |
| Quartz (30) ................ | – | 14 | 3,80 | 86,4 | 11,0 | 7,85 |
| Quartz + diatomite (30-20)... | 4 | 16 | 1,59 | 5,9 | 18,0 | 0,33 |

(*) Le poids moyen du poumon de Rat normal est d'environ 1,15 g. Le poids moyen des poumons frais traités traduit l'importance des lésions provoquées par les poussières : œdème et formation de collagène.
(**) La quantité de collagène formée par suite de l'action des poussières, est obtenue en retranchant le collagène normalement présent dans le poumon, soit 24 mg, de la quantité totale trouvée dans les poumons ayant subi l'action des poussières.

Un autre fait se dégage de cette expérimentation : la permanence de l'effet protecteur de la diatomite. Entre un et quatre mois, les réactions cellulaires, au contact du mélange, n'ont pratiquement pas évolué. L'inhibition du quartz a donc été maintenue, pendant ce délai, égale à ce qu'elle était au début de l'expérience.

Le fait est apparent à l'œil nu. L'examen au microscope des coupes histologiques est presque superflu. Il montre qu'au lieu de nodules fibreux peu cellulaires, volumineux, fréquemment confluents, étendus à la majeure partie du poumon, on observe de petits amas de macrophages, très chargés de particules réfringentes (diatomite) renfermant du quartz en quantité notable, comme on peut le voir à l'aide de la lumière polarisée. Ces amas n'ont provoqué aucune réaction cellulaire granulomateuse. On y rencontre seulement, dans certains cas, un fin réseau de réticuline, comme dans les dépôts de poussières inertes.

Dans les ganglions lymphatiques médiastinaux, le contraste est aussi grand entre les deux séries d'expériences. Le quartz seul provoque des nodules nécrotiques et fibreux volumineux, avec une forte réaction cellulaire histiofibrocytaire. Lorsqu'il est mélangé à la diatomite, ce sont des dépôts de macrophages très chargés de particules, sans réactions cellulaires, ni nécrotiques, qu'on rencontre dans le parenchyme ganglionnaire.

Ainsi, d'une façon certaine, l'addition de poussières de diatomite à du quartz, inhibe dans des proportions considérables le pouvoir fibrosant de ce dernier, au point qu'il se comporte presque comme une poussière inerte. Ces expériences montrent également que l'effet inhibiteur s'exerce de façon durable, sans varier, même quatre mois après l'injection intratrachéale.

(*) Séance du 29 janvier 1962.
(1) A. POLICARD, M. LETORT, J. CHARBONNIER, A. COLLET, Mme H. DANIEL-MOUSSARD et J. C. MARTIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3372.

*(Travail du Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.)*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'existence des solutions continues d'une équation intégrofonctionnelle.* Note (*) de M. **Mahmud Bajraktarević**, présentée par M. Gaston Julia.

Théorème d'existence des solutions de l'équation (1) dans un intervalle.

Dans cette Note $\varphi(x)$ est la fonction inconnue et l'on considère les fonctions $f_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ et les fonctions

$$F(x, y_0; y_1, \ldots, y_n; z_1, \ldots, z_m),$$
$$K_\mu(x, y, y_0; y_1, \ldots, y_{n-1}) \qquad (\mu = 1, \ldots, m)$$

que, pour abréger, nous écrirons $F(x, y_0; y_\nu; z_\mu)$ respectivement $K_\mu(x, y, y_0; y_j)$. On va montrer que l'équation

$$(1) \quad F\left\{x, \varphi(x); \varphi[f_\nu(x)]; \int_{x_0}^{x} K_\mu(x, s, \varphi(s); \varphi[f_j(s)])\, ds\right\} = 0, \qquad a < x_0 < b,$$

admet une infinité de solutions continues dans $(a, b)$ lorsque les fonctions introduites ci-dessus satisfont à des conditions que nous allons expliciter.

L'équation (1) est une généralisation de l'équation

$$F\{x, \varphi(x), \varphi[f_1(x)], \ldots, \varphi[f_n(x)]\} = 0,$$

considérée par MM. J. Kordylewski et M. Kuczma ([2]). D'autre part, elle est aussi une généralisation de l'équation

$$\varphi(x) + \varphi[f(x)] = F(x) + \int_{x_0}^{x} K[x, s, \varphi(s)]\, ds,$$

considérée antérieurement par l'auteur ([1]).

Lorsque $f(x)$ est une fonction continue, strictement croissante dans $[a, b]$, telle que $f(a) = a$, $f(b) = b$, $f(x) > x$ $(a < x < b)$, on posera

$$f^0(x) = x, \qquad f^{k+1}(x) = f[f^k(x)] \qquad (k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots).$$

On suppose que

(i) les fonctions $f_i(x)$ $(i = 1, \ldots, n)$ sont continues, strictement croissantes dans $[a, b]$ et telles que

$$f_i(a) = a, \qquad f_i(b) = b \qquad (i = 1, \ldots, n),$$
$$x < f_1(x) \leq f_i(x) \leq f_{n-1}(x) < f_n(x), \qquad x \in (a, b) \qquad (i = 2, 3, \ldots, n-2);$$

(ii) la fonction F est continue dans un ensemble $\Omega$ de points

$$P = (x, y_0; y_\nu; z_\mu) \in R^{2+m+n};$$

(iii) l'ensemble $\mathcal{F}$, des points $P \in \Omega$ tels que $F(P) = 0$, n'est pas vide et la projection de l'ensemble $\mathcal{F}$ sur le plan $y_n = 0$ respectivement $y_0 = 0$ de $R^{2+m+n}$ est l'ensemble

$$\Omega_n: \quad a < x < b, \qquad c < y_i < d \quad (i = 0, 1, \ldots, n-1), \qquad -\infty < z_\mu < +\infty \quad (\mu = 1, \ldots, m),$$

respectivement

$$\Omega_0: \quad a < x < b, \qquad c < y_i < d \quad (i = 1, \ldots, n), \qquad -\infty < z_\mu < +\infty \quad (\mu = 1, \ldots, m);$$

(iv) l'équation $F(x, y_0; y_\nu; z_\mu) = 0$ est résoluble, dans $\Omega$, par rapport à $y_n$ et $y_0$ :

$$y_n = G(x, y_0; y_\nu; z_\mu), \qquad y_0 = H(x; y_\nu; z_\mu),$$

où l'on a mis, pour abréger, $G(x, y_0; y_\nu; z_\mu)$ respectivement $H(x; y_\nu; z_\mu)$ à la place de $G(x, y_0; y_1, \ldots, y_{n-1}; z_1, \ldots, z_\mu)$ respectivement $H(x; y_1, \ldots, y_n; z_1, \ldots, z_m)$

(v) les fonctions $K_\mu(x, y, y_0; y_j)$ $(\mu = 1, \ldots, m)$ sont continues dans D,

$$D: \quad a \leq x \leq b, \qquad a \leq y \leq b, \qquad c \leq y_j \leq d \qquad (j = 0, 1, \ldots, n-1).$$

Lemme. — *Sous les conditions* (ii), (iii) et (iv), *la fonction* G (*respectivement* H) *est définie et continue dans* $\Omega_n$ (*respectivement* $\Omega_0$) *et y satisfait à l'inégalité*

$$c < G < d \qquad (\textit{respectivement } c < H < d).$$

La démonstration du lemme est analogue à celle du lemme (iv) dans [2].

Théorème. — *Sous les conditions* (i)-(v), *l'équation* (1) *admet une infinité de solutions* $\varphi(x)$ *continues dans* $(a, b)$.

On démontre facilement que les suites $x_i$ et $x_{-i}$, définies par

$$(2) \qquad \begin{cases} x_1 = f_n(x_0), & x_i = f_n[f_{n-1}^{-1}(x_{i-1})] \quad (i > 1), \\ x_{-i} = f_1^{-i}(x_0) & (i > 0), \end{cases}$$

sont monotones, la première strictement croissante, la deuxième strictement décroissante, et telles que $x_i \to b$, $x_{-i} \to a$ $(i \to \infty)$, de sorte que

$$(a, b) = \bigcup_{-\infty}^{+\infty} [x_i, x_{i+1}).$$

Si, maintenant, $g(x)$ est une fonction arbitraire continue dans $[x_0, x_1]$ telle que

$$c < g(x) < d \qquad (x_0 \leq x \leq x_1),$$
$$g(x_1) = G\{x_0, g(x_0); g[f_\nu(x_0)]; 0\},$$

alors le système d'équations

$$(3') \qquad \varphi(x) = g(x) \qquad (x_0 \leq x < x_1),$$

$$(3'') \qquad \begin{cases} \varphi(x) = G\Big\{f_n^{-1}(x), \varphi[f_n^{-1}(x)]; \varphi[f_\nu[f_n^{-1}(x)]]; \\ \qquad \displaystyle\int_{x_0}^{f_n^{-1}(x)} K_\mu[f_n^{-1}(x), s, \varphi(s); \varphi[f_j(s)]]\, ds\Big\} \\ (x_i \leq x < x_{i+1};\ i = 1, 2, 3, \ldots), \end{cases}$$

$$(3''')\quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(x) = \mathrm{H}\left\{ x; \varphi[f_\nu(x)]; \int_{x_0}^{x} \mathrm{K}_\mu[x, s, \varphi(s); \varphi[f_j(s)]]\, ds \right\} \\ \qquad (x_{-i} \leq x < x_{-i+1}); \ i = 1, 2, \ldots), \end{array} \right.$$

définit au moins une solution $\varphi(x)$ de (1) continue dans $(a, b)$. Le système (3') et (3'') définit une solution unique $\varphi(x)$ de (1) continue dans $[x_0, b)$, tandis que chacune des équations intégrales (3''') définit au moins une fonction $\varphi(x)$ continue dans l'intervalle correspondant $[x_{-i}, x_{-i+1})$, laquelle représente un prolongement continu de la solution $\varphi(x)$, $x \in [x_{-i+1}, x_1)$, déjà obtenue.

La méthode de la démonstration est celle employée dans (2), convenablement modifiée, suivie d'une suite d'applications du théorème sur les points fixes de Schauder (3).

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 605.

(2) *Ann. Pol. Math.*, 8, 1960, 55-60.

(3) *Studia mathematica*, 2, 1930, p. 175.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Passage de la transformée de Fourier de $g(x)$ à celle de $g(ix)$.* Note (*) de M. **Jean Lavoine**, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note fait suite à une Note précédente.

2. *Fourier → Laplace.*

Théorème. — *Soient* $g(x)$ *une fonction ayant les propriétés* (*a*) *et* (*b*) *de la Note précédente,* $G_\xi = \mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g(x)$, $G^L(p) \sqsubset \mathrm{Pf}\,Y(x)\,g(x)$. *S'il existe* $A > 0$, $B > 0$, *et une fonction* $G^+(z)$, *holomorphe pour* $\mathrm{Re}\, z > A$, $|\mathrm{Im}\, z| < B$ *et telle que, pour toute* $\varphi^0(\xi) \in \mathcal{S}$ *à support contenu dans* $(A, \infty)$,

$$\langle G_\xi, \varphi^0 \rangle = \int_A^\infty G^+(\xi)\,\varphi^0(\xi)\,d\xi,$$

*alors*

$$(2.1) \qquad G^L(p) = G^+\left(\frac{p}{2\pi i}\right), \qquad 0 < \mathrm{Re}\,p < 2\pi B, \qquad \mathrm{Im}\,p > 2\pi A;$$

*égalité analytiquement prolongeable au demi-plan* $\mathrm{Re}\,p > 0$.

3. $\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g(x) \to \mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g(ix)$.

Théorème. — $g(z)$, *fonction de la variable complexe* $z$,

$$g(z) = g_0(z) + \sum_{k=1}^{K} (a_k z^{-\nu_k} + b_k z^{-k}) + b_0 \log z,$$

$\nu_k$ *borné non entier* $> 0$, $g_0(z)$ *méromorphe dans* (Q) : $\mathrm{Re}\, z > -\alpha''$, $\mathrm{Im}\, z > -\alpha''$, $\alpha'' > 0$, *où elle est telle que :*

(*a'*) *il existe sur l'axe imaginaire un nombre fini ou une infinité dénombrable de points* $iy_n$, $y_n > 0$, *et de cercles* $(C_n)$ : $|z - iy_n| < \alpha_n < \alpha''$, *disjoints, dans lesquels*

$$g_0(z) = \sum_{m=1}^{M} c_{nm}(z - iy_n)^{-m} + h_n(z),$$

$h_n(z)$ *holomorphe dans* $(C_n)$, *chacune des* M *séries* $\sum_n c_{nm}$ *converge.*

(*b'*) *outre les* $iy_n$, $g_0(z)$ *n'a que des pôles en nombre fini à distance finie, ceux sur l'axe réel étant notés* $x_j$, $1 \leqq j \leqq J$;

(*c'*) *lorsque* $|z| \to \infty$, $|g_0(z)| < A|z|^a$ *si* $z$ *est dans* (Q) *hors des* $(C_n)$, $|h_n(z)| < A|z|^a$ *si* $z$ *est dans les* $(C_n)$; A, $a$ *constantes* $> 0$.

*Alors on a*

$$\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,Y(x)\,g(ix) = -i \lim_{\alpha \to 0}\text{-d}\, G^L(2\pi(\xi - i\alpha)) - \pi\left[s(\xi) + s_J(\xi) + \frac{1}{2}s_0(\xi) + 2S(\xi)\right],$$

*avec les notations*

$$\mathrm{G}^{\mathrm{L}}(p) \sqsubset \mathrm{Pf}\,\mathrm{Y}(x)\,g(x), \qquad s_0(t) = \sum_{k=1}^{\mathrm{K}} \frac{b_k(-2\pi t)^{k-}}{(k-1)!}$$

$s(t)$ : série des résisus de $g_0(z)\,e^{-2\pi t z}$ en $z = iy_n$;
$s_{\mathrm{J}}(t)$ : somme des résidus de $g_0(z)\,e^{-2\pi t z}$ en $z = x_j$;
$\mathrm{S}(t)$ : somme des autres résidus.

*Démonstration.* — Grâce aux hypothèses $(a')$, $(b')$ et $(c')$, on déduit de (¹) ou (²), (p. 31), en notant $\mathrm{G}_1^{\mathrm{L}}(p) \sqsubset \mathrm{Pf}\,\mathrm{Y}(x)\,g(ix)$, pour $\mathrm{Re}\,p > 0$,

$$\mathrm{G}_1^{\mathrm{L}}(p) = -i\mathrm{G}^{\mathrm{L}}\left(\frac{p}{i}\right) - \pi\left[s\left(\frac{-ip}{2\pi}\right) + s_{\mathrm{J}}\left(\frac{-ip}{2\pi}\right) + \frac{1}{2}s_0\left(\frac{-ip}{2\pi}\right) + 2\mathrm{S}\left(\frac{-ip}{2\pi}\right)\right].$$

Or $g(iy)$ satisfait aux $(a)$ et $(b)$ de la Note précédente (en échangeant $x$ et $y$), et (1.1) donne

$$\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,\mathrm{Y}(x)\,g(ix) = -i\,\underset{\alpha \to 0}{\text{lim-d}}\,\mathrm{G}^{\mathrm{L}}(2\pi(\xi - i\alpha))$$
$$- \pi\left[s(\xi - i\alpha) + s_{\mathrm{J}}(\xi - i\alpha) + \frac{1}{2}s_0(\xi - i\alpha) + 2\mathrm{S}(\xi - i\alpha)\right].$$

D'où la formule donnée dans le théorème, car $s_{\mathrm{J}}(t)$, $s_0(t)$, $\mathrm{S}(t)$ sont des polynomes et l'hypothèse $(b')$ assure la convergence de la série $s(t)$ pour $\mathrm{Im}\,t \leqq 0$.

$\mathrm{G}^{\mathrm{L}}(2\pi(\xi - i\alpha))$ peut être obtenu par (2.1).

lim-d est donnée par exemple par (1.2), (1.3) et (1.4).

*Exemple.* — D'après la théorie classique (cf. *Tables d'Oberhettinger*), on a, pour $b > 0$, en posant $2\pi b = \beta$,

$$\mathcal{F}\,\mathrm{Y}(x)\,b(x^2 + b^2)^{-1} = i\left\{\left[\mathrm{ch}\,i(\beta\,|\xi|) + \mathcal{E}\,i\frac{\pi}{2}\right]\mathrm{sh}\,\beta\,|\xi| - \left[\mathrm{sh}\,i(\beta\xi) + i\frac{\pi}{2}\right]\mathrm{ch}\,\beta\xi\right\}.$$

En appliquant (2.1), on retrouve

$$\mathrm{Y}(x)\,b(x^2 + b^2)^{-1} \sqsupset \mathrm{ci}(bp)\sin bp - \mathrm{si}(bp)\cos bp, \qquad \mathrm{Re}\,p > 0.$$

En appliquant le théorème 3, puis (1.4), puis (1.5), on a

$$\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,\mathrm{Y}(x)\,b(-x^2 + b^2)^{-1} = i\left\{\mathrm{si}(\beta\xi)\cos\beta\xi - \underset{\alpha \to 0}{\text{lim-d}}\,\mathrm{ci}(\beta\xi - i\beta\alpha)\sin\beta\xi + \frac{\pi}{2}e^{-i\beta\xi}\right\},$$

$$\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}\,\mathrm{Y}(x)\,b(\ \ x^2 - b^2)^{-1} = -\frac{\pi}{2}\sin\beta\,|\xi| + i[\mathrm{ci}(\beta\,|\xi|)\sin\beta\xi - \mathrm{Si}(\beta\xi)\cos\beta\xi],$$

$$\mathcal{F}\,\mathrm{Pf}(x^2 - b^2)^{-1} = -\pi b^{-1}\sin 2\pi b\,|\xi|.$$

Ici Pf est équivalent à la « valeur principale de Cauchy ».

(*) Séance du 8 janvier 1962.
(¹) J. Lavoine, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 991.
(²) *Loc. cit.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une généralisation de la notion de quasi-analyticité.* Note (*) de M. **Solomon Marcus**, présentée par M. Paul Montel.

On montre, en particulier, que deux fonctions approximativement continues ou deux fonctions dérivées finies coïncident partout dès qu'elles coïncident sur un ensemble dont le complémentaire est de mesure intérieure nulle.

Sauf mention contraire, toutes les fonctions considérées dans la suite seront des fonctions réelles définies sur l'intervalle (o, 1).

Un ensemble $E \subset (0, 1)$ sera un *ensemble déterminant* pour une certaine classe C de fonctions si, pour $f \in C$, $g \in C$, on a $f \equiv g$ dès que $f = g$ sur E (1). Pour chaque classe C de fonctions désignons par $\bar{C}$ la *fermeture uniforme de* C, c'est-à-dire la classe des fonctions qui sont des limites uniformes de fonctions de C.

Désignons par D la classe des fonctions approximativement dérivables sur (o, 1) et par H la classe des fonctions approximativement continues sur (o, 1). C. J. Neugebauer a établi les théorèmes suivants : Tout ensemble dense dans (o, 1) est un ensemble déterminant pour $\bar{D}$ [théorème 3 de (4)]; l'ensemble $H - \bar{D}$ est non vide [théorème 4 de (4)]. Il est naturel alors de poser les questions suivantes : Existe-t-il un ensemble dense dans (o, 1) qui ne soit pas un ensemble déterminant pour H ? Si la réponse est affirmative, quelle est la propriété caractéristique des ensembles déterminants pour H ?

Dans ce qui suit, nous allons donner la solution de ces deux problèmes. Puis, nous allons montrer qu'une autre classe de fonctions, celle des fonctions dérivées finies, possède les mêmes ensembles déterminants que la classe H. Les démonstrations utilisent certaines idées et portions de (1).

Partout, la mesure et la mesure extérieure seront prises au sens de Lebesgue.

Théorème 1. — *Pour que* $E \subset (0, 1)$ *soit un ensemble déterminant pour* H, *il faut et il suffit que* E *soit de mesure extérieure égale à* 1.

*Démonstration.* — *La condition est nécessaire.* Supposons que E soit un ensemble déterminant pour H et admettons, par réduction à l'absurde, que E ne soit pas de mesure extérieure égale à 1. Il existe alors un ensemble A mesurable, de mesure positive, tel que $A \subset (0, 1)$ et $A \cap E = 0$. Désignons par B l'ensemble des points de A qui sont des points de densité pour A. On sait, d'après un théorème classique de Lebesgue, que $A - B$ est de mesure nulle, donc B est encore de mesure positive. B contient un ensemble R du type $F_\sigma$ et tel que $B - R$ soit de mesure nulle. De ce que chaque point de B est un point de densité pour A, il s'ensuit que chaque point de B est un point de densité pour B. On en déduit que chaque point de R est un point de densité pour B et, puisque $B - R$ est de mesure

nulle, chaque point de R est un point de densité pour R. En résumé, R est un ensemble non vide, du type $F_\sigma$, contenu dans le complémentaire de E et tel que chaque point de R est un point de densité pour R. C'est ce que Z. Zahorski appelle « ensemble qui satisfait à la condition $M_5$ » [(5), p. 3]. Mais alors, d'après le lemme 11 de (5), il y a une fonction $f$ approximativement continue, bornée et semi-continue sur (o, 1), telle que $\{ x; f(x) = 0 \} = (0, 1) - R$; donc, pour $x \in E$, $f(x) = 0$. Posons $g(x) \equiv 0$. On a $f = g$ sur E, mais $f \neq g$ sur R, en contradiction avec l'hypothèse que E est déterminant pour H.

*La condition est suffisante.* Soit E de mesure extérieure égale à 1 et supposons, par réduction à l'absurde, que E n'est pas un ensemble déterminant pour H. Il existe donc une fonction $\varphi$ approximativement continue, non constante sur (o, 1) et telle que $E \subset Z = \{ x; \varphi(x) = 0 \}$. Soit $\xi \in (0, 1)$ tel que $\varphi(\xi) \neq 0$; supposons, pour faire un choix, que $\varphi(\xi) > 0$. De ce que $\varphi$ est approximativement continue, il s'ensuit que, pour tout $\varepsilon > 0$, l'ensemble $A_\varepsilon = \{ x; \varphi(\xi) - (\varepsilon/2) < \varphi(x) < \varphi(\xi) + (\varepsilon/2) \}$ est de mesure positive. Si, en outre, $\varepsilon < 2\varphi(\xi)$, il s'ensuit que, pour chaque $x \in A_\varepsilon$, on a $\varphi(x) > 0$, donc l'ensemble $G = \{ x; \varphi(x) > 0 \}$ est de mesure positive. D'autre part, de ce que $\varphi$ est approximativement continue, on déduit que $\varphi$ est de la première classe de Baire, donc mesurable [*voir*, par exemple, (5)], donc l'ensemble Z est mesurable; de $E \subset Z$, on déduit alors que la mesure de Z est égale à 1, donc G est de mesure nulle, ce qui est une contradiction.

*Remarques.* — 1. Il est aisé de voir que la démonstration du théorème 1 conduit aussi au théorème obtenu du théorème 1 en remplaçant, dans son énoncé, la classe H par la classe K des fonctions approximativement continues, bornées et semi-continues sur (o, 1).

2. Il y a des ensembles denses dans (o, 1) qui ne sont pas de mesure extérieure égale à 1; on a donc, en tenant compte du théorème 3 de (4) et du théorème 1 ci-dessus, le

Corollaire 1 [théorème 4 de (4)]. — *L'ensemble* $H - \overline{D}$ *est non vide.*

3. La première remarque ci-dessus et le théorème 3 de (5) entraînent le

Corollaire 2. — $K \not\subset D$.

Pour chaque classe C de fonctions, désignons par $\mathcal{F}(C)$ la famille des ensembles déterminants pour C.

Lemme. — *Si* $C_1 \subset C_2$, *alors* $\mathcal{F}(C_1) \supset \mathcal{F}(C_2)$. La démonstration est évidente.

*Remarque.* — La réciproque de ce lemme n'est pas vraie. En effet, soit $C_1$ la classe des fonctions de $\overline{D}$ qui sont périodiques, de période $\omega > 0$ ($\omega$ donné), soit $C_2$ la classe des fonctions dérivées intégrables au sens de Riemann. $\mathcal{F}(C_2)$ est la famille des ensembles denses [(3), p. 438] donc, en vertu du théorème 3 de (4), $\mathcal{F}(C_2) \subset \mathcal{F}(C_1)$, tandis que $C_1 \not\subset C_2$.

Posons $\Delta =$ la classe des fonctions dérivées finies sur (0, 1).

THÉORÈME 2. — *Pour que* $E \subset (0, 1)$ *soit un ensemble déterminant pour* $\Delta$, *il faut et il suffit que* E *soit de mesure extérieure égale à* 1.

Désignons par $\Delta_1$ la classe des fonctions dérivées bornées. Le théorème 1 de [1] affirme : « Pour que $E \subset (0, 1)$ soit un ensemble déterminant pour $\Delta_1$, il faut et il suffit que E soit de mesure extérieure égale à 1. » On a $\Delta_1 \subset \Delta$ donc, d'après le lemme, $\mathcal{F}(\Delta) \subset \mathcal{F}(\Delta_1)$. D'autre part, si $E \in \mathcal{F}(\Delta_1)$ alors, d'après le théorème 1 de [1], E est de mesure extérieure égale à 1 ; en utilisant de nouveau le théorème 1 de [1], à savoir la partie concernant la suffisance de la condition, et en tenant compte de ce que cette partie du théorème 1 de [1] se démontre sans utiliser la condition que les dérivées soient bornées, mais seulement finies, on déduit $E \in \mathcal{F}(\Delta)$, donc $\mathcal{F}(\Delta_1) \subset \mathcal{F}(\Delta)$ et le théorème 2 est démontré.

*Remarque.* — Désignons par $\Delta_2$ la classe des fonctions dérivées bornées et semi-continues sur (0, 1). D'après un théorème de [2] il s'ensuit que $\Delta_2 = K$. Alors, en vertu de la remarque faite après la démonstration du théorème 1, on déduit que le théorème 1 reste valable si l'on remplace dans son énoncé H par $\Delta_2$ et le théorème 2 reste valable si l'on remplace dans son énoncé $\Delta$ par $\Delta_2$.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

[1] N. BOBOC et S. MARCUS, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, (3), 76, fasc. 2, 1959, p. 151-159.
[2] S. KEMPISTY, *Ann. Soc. Polonaise math.*, 3, 1925, p. 88-91.
[3] S. MARCUS, *Bull. Soc. Math. Phys. R. P. R.*, 2, fasc. 4, 1958, p. 433-439.
[4] C. J. NEUGEBAUER, *Archiv. Math.*, 12, fasc. 3, 1961, p. 206-209.
[5] Z. ZAHORSKI, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 69, 1950, p. 1-54.

GÉOMÉTRIE DIOPHANTIENNE. — *Sur les polyèdres homothétiques bordés à n dimensions* [1]. Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Le nombre $i_n$ de points entiers intérieurs au polyèdre $P_n$, fonction du rapport d'homothétie $n$, satisfait la même relation de récurrence que $i'_n$ du polyèdre débarrassé de sa bordure. $i_n$ a donc une fraction génératrice, qui permet de l'exprimer comme polynome mixte en $n$. Résultat analogue pour le nombre de points entiers périphériques de $P_n$.

*Définitions.* — Étant donné un polyèdre rationnel $k$-dimensionnel $P'_1$, on en déduit $P'_n$ par une homothétie entière de rapport $n$. A chaque face $k-1$ dimensionnelle de $P'_n$, on mène un hyperplan parallèle à une distance qui est indépendante de $n$, mais peut dépendre de la face. Le polyèdre $P_n$ ainsi formé est un *polyèdre homothétique bordé* et $P'_1$ est son *domaine primitif* [2] $\Phi_a(n)$ a pour période $a$. $\{\pi(i)\}$ signifie que $i_{n-r}$ remplace $i^r$ dans le polynome ordonné $\pi(i)$.

Théorème 1. — *Soient* $P_n$ *un polygone homothétique bordé et* $P'_1$ *son domaine primitif. Le nombre* $i_n$ *de points entiers intérieurs à* $P_n$ *satisfait la relation de récurrence* $\{\pi(i)\}=0$, *où* $\pi(t)$ *est le produit caractéristique d'homothétie de* $P'_1$. *On trouve donc la fonction* $i(n)$ *par une fraction génératrice* $f(t)/\pi(t)=\sum i_n t^n$, *où* $f(t)$ *est un polynome de moindre degré que* $\pi(t)$; $i(n)$ *est un polynome mixte.*

*Remarque.* — $P'_1$ est supposé non croisé. Mais $P_n$ *peut être croisé ou même ne pas exister* [3], *tant que n est inférieur à un certain entier m.* La formule de récurrence n'est alors applicable que pour $n>m$, en particulier pour la détermination de $f(t)$.

Le théorème 1 résulte des propositions suivantes :

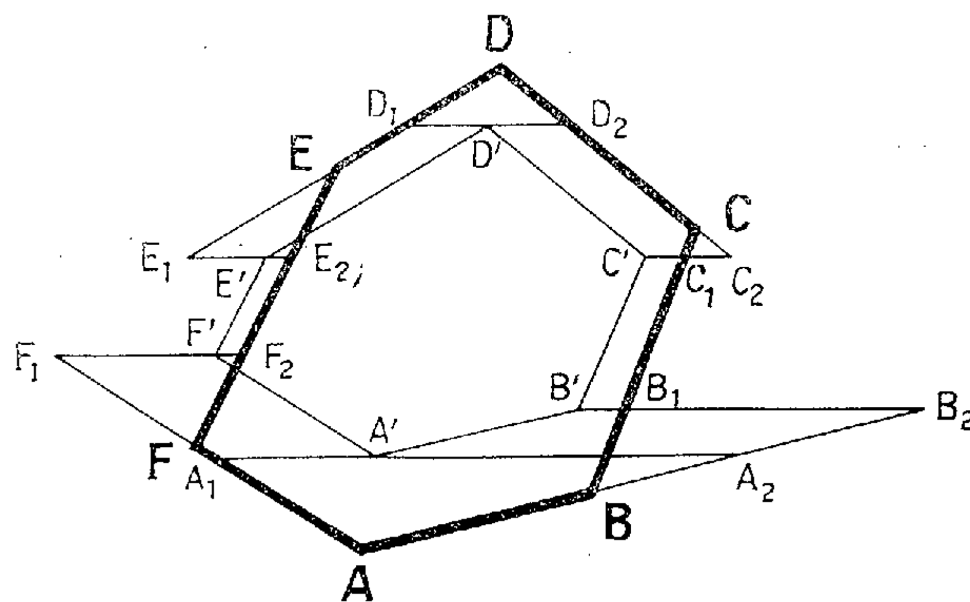
1° *On peut passer de* $P'_n$ *à* $P_n$ *en lui ajoutant une somme algébrique de parallélogrammes et de triangles.* Chaque parallélogramme a un côté commun avec $P_n$ et un autre parallèle à l'axe OX du réseau, chaque triangle ne dépend que d'un sommet de $P_n$. Ainsi dans la figure ci-dessous

$$ABCDEF = A'B'C'D'E'F' + \sum A'A_2B_2B' + \sum AA_1A_2,$$

où le parallélogramme $F'F_2E_2E'$ et les triangles en B, C, E, F sont négatifs.

2° *Le nombre de points entiers intérieurs au triangle* $AA_1A_2$, *par exemple, est une fonction périodique* $\Phi_a(n)$, où $a$ est le dénominateur du sommet qui correspond à A dans le domaine primitif $P'_1$. Car $A'_n$ et $A'_{n+a}$ sont congruents, ainsi que les triangles $AA_1A_2$ qui leur correspondent. De même le nombre de points entiers que porte un côté de $AA_1A_2$, $A_1A_2$ par exemple, est une $\Phi_a(n)$.

3° *Le nombre $i_n$ de points entiers intérieurs au parallélogramme* $A'A_2B_2B'$, *par exemple, satisfait la relation de récurrence* $i_n - i_{n-a} - i_{n-b} + i_{n-a-b} = 0$. Il suffit de démontrer que $i_n = i_{n-a} + \Phi_b(n)$, car alors $i_{n-b} = i_{n-a-b} + \Phi_b(n)$. Soit AB un côté de $P'_1$ dont les extrémités ont pour dénominateurs $a$ et $b$. Dans $P'_n$, $P'_{n+a}$ lui correspondent $A_nB_n$ et $A_{n+a}B_{n+a}$, bordés des parallélogrammes $A_n\alpha_n\beta_nB_n$, $A_{n+a}\alpha_{n+a}\beta_{n+a}B_{a+n}$, qui renferment $i_n$, $i_{n+a}$ points entiers. $A_{n+a}\alpha_{n+a}\beta_{n+a}B_{n+a}$ est partagé en deux parallélogrammes par $B'\beta'$, où $B'$ est défini par l'équipollence $\overrightarrow{A_{n+a}B'} = \overrightarrow{A_nB_n}$. Les parallélogrammes $A_n\alpha_n\beta_nB_n$ sont congruents, car le vecteur $\overrightarrow{A_nA_{n+a}} = a\overrightarrow{OA}$ est entier. Le parallélogramme $B'\beta'\beta_{n+a}B_{n+a}$, où $\overrightarrow{B'B_{n+a}} = a\overrightarrow{AB}$, subit seulement une translation si $n$ ou $a$ varient; comme $B'$ et $B_n$ sont congruents,




on voit que les nombres de points entiers intérieurs à ce parallélogramme ou au segment $B'\beta'$ sont des $\Phi_b(n)$. Par suite $i_{n+a} = i_n + \Phi_b(n)$.

4° On montre aisément que *si $i_n$ satisfait* $\{(1-i^a)(1-i^b)\} = 0$, *il satisfait aussi* $\{\pi(i)\} = 0$, que vérifie également tout $\Phi_a(n)$, où $a$ est le dénominateur d'un sommet quelconque de $P'_1$.

5° $\{\pi(i)\} = 0$ étant satisfait par les $i_n$ de $P'_n$ ([36], th. 1), des parallélogrammes bordants, des triangles correctifs, ou d'un côté quelconque de ces figures, *cette relation est satisfaite par les $i_n$ de $P_n$.*

De manière analogue on voit :

THÉORÈME 2. — *Le nombre $p_n$ de points entiers périphériques d'un polygone homothétique bordé vérifie la même relation de récurrence que le $p'_n$ du polygone obtenu en enlevant sa bordure.*

*Ex.* 1 : Trouver le nombre $N_n$ de solutions entières du système

$$4X + 3Y < 9n - 1, \qquad 2X - 2Y > n - 2, \qquad 2X - 9Y < n + 3.$$

Le domaine primitif de ce triangle homothétique bordé est le triangle $P'_1$ (1/2, 0) (3/2, 1) (2, 1/3). D'où

$$\pi(t) = (1-t^2)^2(1-t^3) = 1 - 2t^2 - t^3 + t^4 + 2t^5 - t^7,$$
$$N_n - 2N_{n-2} - N_{n-3} + N_{n-4} + 2N_{n-5} - N_{n-7} = 0 \quad (^4).$$

Or pour $n$ de 1 à 7, on compte $i = 3, 5, 11, 14, 23, 28, 40$.

*Ex.* 2 : Quel est le nombre de points entiers périphériques du triangle $P_n$ de l'exemple 1 ? $P'_1$ a pour produit caractéristique de contour

$$\pi(t) = (1 - t^2)^2(1 + t + t^2) = 1 + t - t^2 - 2t^3 - t^4 + t^5 + t^6.$$

Donc

$$p_n + p_{n-1} - p_{n-2} - 2p_{n-3} - p_{n-4} + p_{n-5} + p_{n-6} = 0 \quad (^5).$$

Or pour $n$ de 1 à 6, on compte $p = 1, 4, 1, 7, 2, 9$.

THÉORÈME 3 (conjectural si $k > 2$). — *Soient* $P_n$ *un polyèdre homothétique bordé à* $k$ *dimensions et* $P'_1$ *son domaine primitif. Les nombres* $i_n$ *et* $p_n$ *de points entiers intérieurs et périphériques de* $P_n$ *satisfont les relations de récurrence* $\{\pi(i)\} = 0$ *et* $\{\pi(p)\} = 0$, *où* $\pi(t)$, $\pi(t)$ *sont les deux produits caractéristiques d'homothétie de* $P'_1$. *Les polynomes mixtes* $i(n)$ *et* $p(n)$ *peuvent donc être calculés par des fractions génératrices* $f(t)/\pi(t) = \sum i_n t^n$ et $h(t)/\pi(t) = \sum p_n t^n$, où $f(t)$ et $h(t)$ *sont de degrés moindres que* $\pi(t)$ *et* $\pi(t)$ *respectivement.*

*Ex.* 3 :

$$2X + 3Y + Z < 3n + 2, \qquad X + Y > n - 1, \qquad X > 0, \qquad Y > 0, \qquad Z, 0.$$

Pentaèdre homothétique bordé. Domaine primitif :

$$\left(\frac{3}{2}, 0, 0\right)\left(0, \frac{3}{2}, 0\right)(0, 1, 0)(1, 0, 0)(1, 0, 2)(0, 1, 2).$$

D'où

$$\pi(t) = (1 - t^2)(1 - t^2)^2 = 1 - 2t - t^2 + 4t^3 - t^4 - 2t^5 + t^6,$$
$$i_n - 2i_{n-1} - i_{n-2} + 4i_{n-3} - i_{n-4} - 2i_{n-5} - i_{n-6} = 0.$$

Or pour $n$ de 1 à 6, $i = 0, 0, 0, 3, 8, 21$. (Par récurrence comme par décompte $i_7 = 38$, $i_8 = 68$.)

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) Suite des Notes [37] et [36], *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 616 et 796.

(2) *En particulier un polyèdre homothétique devient bordé par une translation indépendante de n.*

(3) Ainsi le triangle $X, Y > 0$, $X + Y < 5n - 16$ n'existe que pour $n < 4$.

(4) Si l'on remplace les constantes $-1$, $-2$, $+3$ du système par d'autres nombres, *même fractionnaires ou irrationnels*, cette relation subsiste.

(5) Contrôle : par récurrence comme par décompte on trouve $N_8 = 46$, $N_9 = 62$ et $p_7 = 3$, $p_8 = 12$.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Dérivées de Lie d'un spineur.*
Note de M. **Tran Van Tan**, présentée par M. Joseph Pérès.

Calcul de la dérivée de Lie d'un champ de spineur de la variété espace-temps $V_4$ relativement à une isométrie infinitésimale. Applications.

1. Soit X un champ de vecteurs de la variété riemannienne $V_4$ de métrique $g$ qui définit une *isométrie infinitésimale* : si $\nabla$ est l'opérateur de dérivation covariante dans la connexion riemannienne de $V_4$, nous avons

$$(1) \qquad [\mathcal{L}(X)\,g]_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha X_\beta + \nabla_\beta X_\alpha = 0.$$

Pour la connexion riemannienne qui est canoniquement définie par la métrique, toute isométrie d'une variété riemannienne est une transformation affine. Il en résulte qu'au champ de vecteurs X se trouve associé un champ $A_X$ d'endomorphismes des espaces vectoriels euclidiens tangents $T_x$; le tenseur correspondant satisfait à [1]

$$(2) \qquad (A_X)_{\beta\alpha} = -\nabla_\beta X_\alpha$$

et est antisymétrique par suite de (1).

Les endomorphismes définis par une isométrie infinitésimale sont des éléments de l'algèbre de Lie du groupe L(4) [2].

2. A l'élément $A_X$ de l'algèbre de Lie du groupe L(4), l'isomorphisme canonique fait correspondre l'élément $A_\xi$ de l'algèbre du groupe Spin (4) tel que

$$(A_\xi)^a_b = \frac{1}{4}(A_X)_{\alpha\beta}\gamma^{\alpha a}_{\ r}\gamma^{\beta r}_{\ b} = \nabla_\beta\left(\frac{1}{4}X_\alpha\gamma^{\alpha a}_{\ r}\gamma^{\beta r}_{\ b}\right) \quad (^2).$$

Si l'on pose

$$(3) \qquad \xi^{\beta a}_{\ b} = \frac{1}{4}X_\alpha\gamma^{\alpha a}_{\ r}\gamma^{\beta r}_{\ b}.$$

Nous avons

$$(A_\xi)^a_b = \nabla_\beta\xi^{\beta a}_{\ b}.$$

3. Le champ de vecteurs X qui définit une transformation infinitésimale opérant sur les repères orthonormés de $V_4$ et sur les repères spinoriels correspondants, se remonte naturellement en un champ de vecteurs de l'espace fibré $\mathcal{E}(V_4)$ et un champ de vecteurs de l'espace fibré $\mathcal{S}(V_4)$. Considérons dans ces espaces, au-dessus d'un voisinage U de $V_4$, des « sections locales invariantes » par X. Si $\Phi^a$ est un champ spinoriel de $V_4$ on a dans les repères correspondants :

$$[\mathcal{L}(X)\,\Phi^a] = X^\rho\partial_\rho\Phi^a,$$

où $\partial_\rho$ désigne la dérivation pfaffienne associée aux corepères.

En tenant compte de la formule donnant la dérivée covariante de $\Phi^a$ dans la connexion spinorielle de forme $\sigma$, nous avons

$$[\mathcal{L}(X)\,\Phi^a] = X^\rho\nabla_\rho\Phi^a - \sigma^a_{r\rho}\Phi^r X^\rho$$

qui s'écrit en fonction des coefficients de la connexion riemannienne

(4) $$[\mathcal{L}(X)\,\Phi^a] = X^\rho \nabla_\rho \Phi^a - \Phi^r C^\alpha_{\beta\rho} \frac{1}{4} X^\rho \gamma^a_{\alpha s} \gamma^{\beta s}_r.$$

Pour les repères de la section locale envisagée, nous avons

(5) $$\nabla_\beta X^\alpha = C^\alpha_{\beta\rho} X^\rho \quad (^3).$$

En tenant compte de (5), l'équation (4) s'écrit

$$[\mathcal{L}(X)\,\Phi^a] = X^\rho \nabla_\rho \Phi^a - \Phi^r \nabla_\beta X^\alpha \frac{1}{4} \gamma^a_{\alpha s} \gamma^{\beta s}_r,$$

puis en tenant compte de (3), devient

(6) $$[\mathcal{L}(X)\,\Phi^a] = X^\rho \nabla_\rho \Phi^a - \Phi^r \nabla_\beta \xi^{\beta a}_r.$$

De même, nous avons

$$[\mathcal{L}(X)\,\Phi_b] = X^\rho \nabla_\rho \Phi_b + \Phi_r \nabla_\beta \xi^{\beta r}_b.$$

Nous en déduisons la règle de calcul de la dérivée de Lie d'un tenseur spineur quelconque. Nous vérifions en particulier que le tenseur spineur fondamental $\gamma^{\alpha a}_b$ est invariant pour toute isométrie infinitésimale

$$[\mathcal{L}(X)\,\gamma^{\alpha a}_b] = 0.$$

4. La dérivée de Lie ne dépend que de la structure métrique de $V_4$ et du champ X.

Adoptons sur un voisinage des repères orthonormés $\theta^\alpha$ tels que : $d\theta^\alpha = (1/2)\, b^\alpha_{\beta\gamma}\, \theta^\beta \wedge \theta^\gamma$. Nous avons la relation

$$[\mathcal{L}(X)\,\Phi^a] = X^\rho \partial_\rho \Phi^a - \Phi^r \partial_\beta \xi^{\beta a}_r + \frac{1}{4} X^\rho \Phi^r b^\alpha_{\beta\rho} \gamma^a_{\alpha s} \gamma^{\beta s}_r.$$

Les deux membres de cette équation sont des spineurs une fois contravariants pour $a$.

5. La connexion spinorielle est invariante par X.

En effet, le tenseur spineur fondamental étant invariant par X, il vient

$$[\mathcal{L}(X)\,\sigma]^a_{b\rho} = [\mathcal{L}(X)\,C]^\alpha_{\beta\rho} \gamma^a_{\alpha s} \gamma^{\beta s}_b.$$

D'autre part, pour toute isométrie infinitésimale :

$$[\mathcal{L}(X)\,C]^\alpha_{\beta\rho} = 0.$$

Il en résulte que

$$[\mathcal{L}(X)\,\sigma]^a_{b\rho} = 0.$$

En particulier la forme de courbure de la connexion spinorielle est aussi invariante par X.

(1) *Voir* LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, p. 103.
(2) Cette Note reprend les notations de TRAN VAN TAN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2320.
(3) *Voir* (1), p. 28.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les oscillations d'un tube élastique.* Note (*) de M. **Lazare Dragos**, transmise par M. Henri Villat.

Certains problèmes d'Hémodynamique conduisent à l'étude du problème dynamique du tube cylindrique, d'axe $Oz$, illimité d'un côté. Nous admettons que le milieu élastique est homogène et isotrope. En coordonnées cylindriques $r$, $\theta$, $z$, il est défini par $a \leq r \leq b$, $0 \leq \theta < 2\pi$, $0 \leq z < \infty$. Le mouvement étant supposé à symétrie axiale, les équations de l'Élasticité s'écrivent :

$$(1)\quad \begin{cases} \rho \dfrac{\partial^2 u_r}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu)\left(\dfrac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial u_r}{\partial r} - \dfrac{u_r}{r^2}\right) + (\lambda+\mu)\dfrac{\partial^2 u_z}{\partial r\,\partial z} + \mu\dfrac{\partial^2 u_r}{\partial z^2}, \\ \rho \dfrac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu)\dfrac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + (\lambda+\mu)\left(\dfrac{\partial^2 u_r}{\partial r\,\partial z} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial u_r}{\partial z}\right) + \mu\left(\dfrac{\partial^2 u_z}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial u_z}{\partial r}\right), \end{cases}$$

où $u_r$, $u_z$ sont les composantes du déplacement, $\lambda$ et $\mu$ étant les constantes élastiques du milieu.

Nous allons intégrer le système (1) avec les conditions aux limites suivantes : à l'extrémité du tube on donne les tensions

$$(2)\quad \sigma_{zz} = \lambda\theta + 2\mu\frac{\partial u_z}{\partial z} = \lambda\frac{1}{r}\frac{\partial(ru_r)}{\partial r} + (\lambda+2\mu)\frac{\partial u_z}{\partial z} = T_1(r, t) \qquad \text{pour } z = 0,$$

$$(2')\quad \sigma_{zr} = \mu\left(\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z}\right) = T_2(r, t) \qquad \text{pour } z = 0;$$

en plus

$$(3)\quad \lim_{z\to\infty}\left(u_r, u_z, \frac{\partial u_r}{\partial t}, \frac{\partial u_z}{\partial t}\right) = 0.$$

Sur la surface latérale on admet les conditions

$$(4)\quad \begin{cases} u_r\Big|_{r=a} = h_1(z, t), \qquad u_r\Big|_{r=b} = h_2(z, t), \\ \sigma_{rz} = \mu\left(\dfrac{\partial u_z}{\partial r} + \dfrac{\partial u_r}{\partial z}\right)_{r=a} = \sigma_1(z, t), \qquad \mu\left(\dfrac{\partial u_z}{\partial r} + \dfrac{\partial u_r}{\partial z}\right)_{r=b} = \sigma_2(r, t). \end{cases}$$

Les conditions initiales seront considérées sous la forme générale

$$(5)\quad \begin{cases} u_r(r, z, 0_+) = f_1(r, z), \qquad u_z(r, z, 0_+) = f_2(r, z), \\ \dfrac{\partial u_r}{\partial t}\Big|_{t=0_+} = g_1(r, z), \qquad \dfrac{\partial u_z}{\partial t}\Big|_{t=0_+} = g_2(r, z). \end{cases}$$

Nous admettrons que $\lim\limits_{t\to\infty}(u_r, u_z) =$ fini.

Le procédé utilisé permet d'ailleurs d'intégrer le système (1) si à l'extrémité $z = 0$ du tube, au lieu de (2) on connaissait

$$(6)\quad u_r(r, 0, t) = H_1(r, t), \qquad u_z(r, 0, t) = H_2(r, t).$$

*Résolution du système* (1). — En admettant que $u_r$, $u_z$ satisfassent aux conditions exigées pour l'application de la transformation de Laplace et en posant

(7) $$u(r, z, p) = \int_0^\infty u_r(r, z, t)\, e^{-pt}\, dt, \qquad v(r, z, p) = \int_0^\infty u_z\, e^{-pt}\, dt,$$

le système (1) devient

(8) $$F(r, z) + \rho p^2 u = (\lambda + 2\mu)\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2}\right) + (\lambda + \mu)\frac{\partial^2 v}{\partial r\,\partial z} + \mu\frac{\partial^2 u}{\partial z^2},$$

(9) $$G(r, z) + \rho p^2 v = (\lambda + 2\mu)\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + (\lambda + \mu)\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial (ru)}{\partial r}\right] + \mu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial r}\right),$$

(10) $$F = -\rho g_1(r, z) - \rho p f_1(r, z), \qquad G = -\rho g_2(r, z) - \rho p f_2(r, z).$$

En supposant que $u$, $v$ satisfont aux conditions de Dirichlet dans l'intervalle $a \leqq r \leqq b$ et en désignant par $s$ une racine de l'équation transcendante

(11) $$J_1(as)\, G_1(bs) - J_1(bs)\, G_1(as) = 0,$$

où $J_1(x)$, $G_1(x)$ sont respectivement les fonctions de Bessel de première et de seconde espèce, nous effectuons la transformation intégrale

(13) $$\bar{u}(s, z, p) = \int_a^b r u(r, z, p)\,[J_1(rs)\, G_1(bs) - J_1(bs)\, G_1(rs)]\, dr,$$

(13) $$\bar{v} = \int_a^b r v[J_0(rs)\, G_1(bs) - J_1(bs)\, G_0(rs)]\, dr.$$

En multipliant l'équation (8) par $r[J_1(rs)\, G_1(bs) - J_1(bs)\, G_1(rs)]\, dr$ et l'équation (9) par $r[J_0(rs)\, G_1(bs) - J_1(bs)\, G_0(rs)]\, dr$ et en intégrant dans l'intervalle $[a, b]$ on obtient, en vertu de l'équation (11) et des relations de récurrence auxquelles satisfont les fonctions de Bessel, la solution suivante :

(14) $$\bar{u}(s, z, p) = \sum_1^4 C_i(s, p)\,\bar{u}_i + Y_1, \qquad \bar{v}(s, z, p) = \sum_1^4 C_i(s, p)\,\bar{v}_i + Y_2;$$

où

(15) $$\begin{cases} \bar{u}_i = [A\lambda_1 e^{\lambda_1 z}, & -A\lambda_1 e^{-\lambda_1 z}, & A\lambda_2 e^{\lambda_2 z}, & -A\lambda_2 e^{-\lambda_2 z}], \\ \bar{v}_i = [(\lambda_1^2 - \omega^2)\, e^{\lambda_1 z}, & (\lambda_1^2 - \omega^2)\, e^{-\lambda_1 z}, & (\lambda_2^2 - \omega^2)\, e^{\lambda_2 z}, & (\lambda_2^2 - \omega^2)\, e^{-\lambda_2 z}]; \end{cases}$$

$$\lambda_{1,2} = \sqrt{\frac{(\omega + \omega_0)^2 + A.B}{2}} \pm \sqrt{\frac{(\omega - \omega_0)^2 + A.B}{2}},$$

$$A = \frac{s(\lambda + \mu)}{\mu}, \qquad B = -\frac{s(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu}, \qquad \omega_0^2 = \frac{\mu s^2 + \rho p^2}{\lambda + 2\mu}, \qquad \omega^2 = \frac{s^2(\lambda + 2\mu) + \rho p^2}{\mu};$$

$$Y_1 = \sum_1^4 \bar{u}_i \int \frac{D_{3i}\bar{H} + D_{4i}\bar{G}}{D}\, dz, \qquad Y_2 = \sum_1^4 \bar{v}_i \int \frac{D_{3i}\bar{H} + D_{4i}\bar{G}}{D}\, dz;$$

$$D = A^2 \begin{vmatrix} \lambda_1 & -\lambda_1 & \lambda_2 & -\lambda_2 \\ \lambda_1^2 - \omega^2 & \lambda_1^2 - \omega^2 & \lambda_2^2 - \omega^2 & \lambda_2^2 - \omega^2 \\ \lambda_1^2 & \lambda_1^2 & \lambda_2^2 & \lambda_2^2 \\ \lambda_1(\lambda_1^2 - \omega^2) & -\lambda_1(\lambda_1^2 - \omega^2) & \lambda_2(\lambda_2^2 - \omega^2) & -\lambda_2(\lambda_2^2 - \omega^2) \end{vmatrix};$$

$$\overline{H} = \frac{\lambda + 2\mu}{\mu}\left[u(b, z, p) - u(a, z, p)\frac{J_1(bs)}{J_1(as)}\right]$$
$$+ \frac{1}{\mu}\int_a^b rF(r, z)\,[J_1(rs)\,G_1(bs) - J_1(bs)\,G_1(rs)]\,dr,$$
$$\overline{G} = \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}\left\{r[J_0(rs)\,G_1(bs) - J_1(bs)\,G_0(rs)]\frac{\partial u}{\partial z}\right\}_{r=a}^{r=b}$$
$$+ \frac{\mu}{\lambda + 2\mu}\left\{r[J_0(rs)\,G_1(bs) - J_1(bs)\,G_0(rs)]\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial r}\right)\right\}_{r=a}^{r=b}$$
$$+ \frac{1}{\lambda + 2\mu}\int_0^b rG(r, z)\,[J_0(rs)\,G_1(bs) - J_1(bs)\,G_0(rs)]\,dr.$$

D'après (3) nous avons $C_1 = C_3 = 0$. La condition (2) transposée sur les inconnues $u$, $v$, après multiplication par $r[J_0(rs)\,G_1(bs) - J_1(bs)\,G_0(rs)]\,dr$ et ensuite la condition (2′) transposée sur $u$, $v$ et multipliée par $r[J_1(rs)\,G_1(bs) - J_1(bs)\,G_1(rs)]\,dr$ nous donne après intégration sur $[a, b]$ le système

$$(16)\qquad \lambda s\bar{u} + (\lambda + 2\mu)\frac{d\bar{v}}{dz} = \overline{T}_1(s, p), \qquad s\bar{v} - \frac{d\bar{u}}{dz} = \overline{T}_2(s, p),$$

$\overline{T}_1(s, p)$, $\overline{T}_2(s, p)$ étant connus, ce qui va déterminer $C_2(s, p)$, $C_4(s, p)$.

Si par contre on connaît les déplacements $u_r$, $u_z$ à l'extrémité $z = 0$, les conditions (6) vont déterminer $C_2(s, p)$, $C_4(s, p)$.

En utilisant les théorèmes d'inversion [1] nous obtenons la solution finale

$$(17)\quad u_r(r, z, t) = \frac{1}{2\pi i}\sum_j \frac{2s_j^2\,J_1^2(as_j)}{J_1^2(bs_j) - J_1^2(as_j)}\,[J_1(rs_j)\,G_1(bs_j) - J_1(bs_j)\,G_1(rs_j)]$$
$$\times \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} [-A\lambda_1 C_2(s_j, p)\,e^{-\lambda_1 z} - A\lambda_2 C_4(s_j, p)\,e^{-\lambda_2 z} + Y_1(s_j, z, p)]\,e^{pt}\,dp,$$

où la sommation est faite pour toutes les racines positives de l'équation (11). L'inconnue $u_1(r, z, t)$ sera déterminée à partir de (1).

Nous avons démontré que la solution de problème satisfaisant à toutes les conditions énoncées, est unique.

(*) Séance du 4 septembre 1961.

(1) I. N. Sneddon, *Fourier Transforms*, New-York, Toronto, London, 1951.

ONDES DE CHOC. — *Détermination de la température en paroi d'une onde de choc par l'utilisation de couches minces métalliques thermorésistantes.* Note (*) de MM. **Pierre Thureau** et **Marie de Casteljau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons déjà montré ([1]), ([2]) que des couches minces métalliques pouvaient être utilisées pour détecter les ondes de choc.

En jouant sur la température initiale de la couche, il est possible de déterminer la température en paroi de l'onde de choc.

La couche mince métallique utilisée est une couche de nickel déposée sur mica, de 10 × 0,5 mm, et de 2 mμ d'épaisseur, soigneusement recuite et dont on a déterminé le coefficient de température.

Cette résistance est utilisée à courant constant de façon qu'à une variation $dR/R$ de la résistance corresponde une variation $dV/V$ aux bornes de la résistance.

La variation de tension est amplifiée par un amplificateur, dont le schéma est représenté figure 1, puis appliquée à un oscillographe dont le déclenchement est commandé par le passage de l'onde de choc en un point situé en amont de la couche mince.

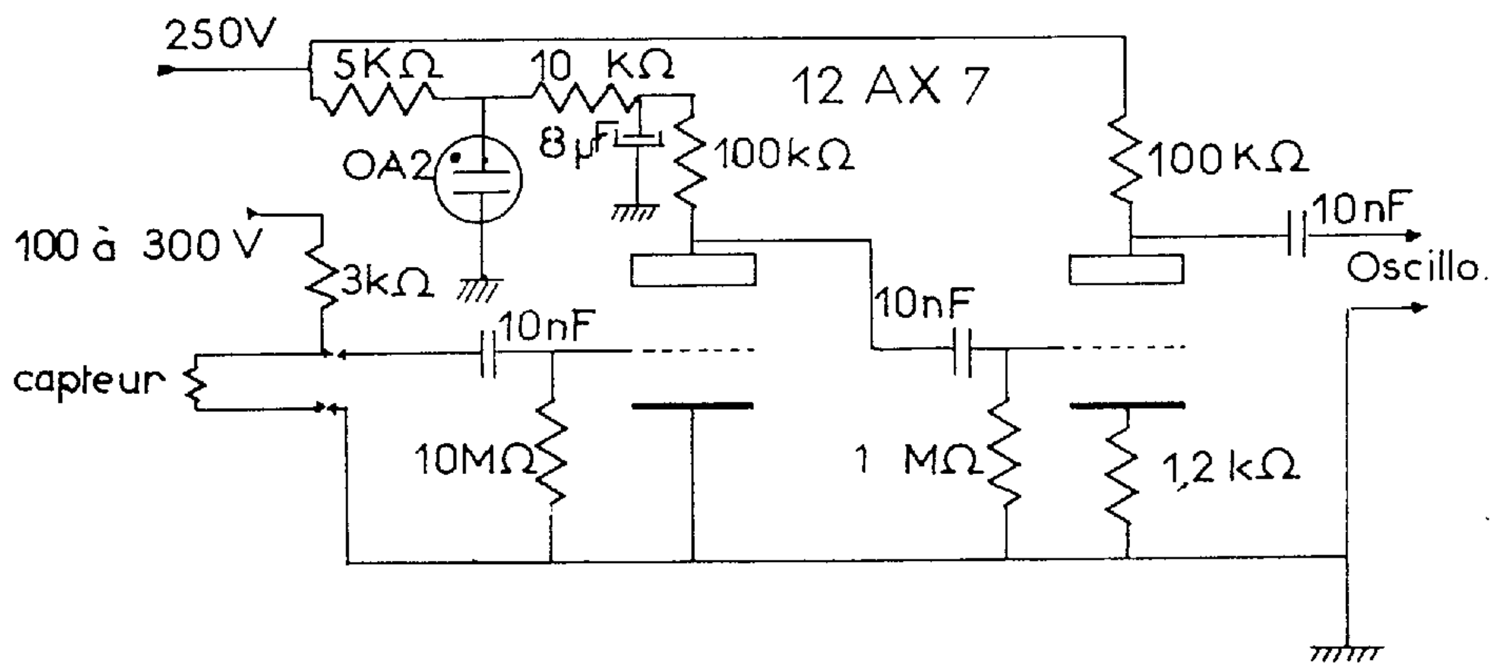



Fig. 1.

L'onde de choc est produite par un tube à choc dans lequel une chambre haute pression est en relation avec une bouteille d'air comprimé, le tube proprement dit débouchant à l'air libre.

Avant le passage de l'onde, la couche mince est à une température initiale $T_0$ qu'on repère après mise en régime par mesure de la résistance.

Au passage de l'onde de choc, de température $T_1$, si l'on admet que la température du support reste $T_0$, compte tenu de la masse et de la conduc-

tivité du mica par rapport à la masse et à la conductivité du nickel, on peut écrire pour la puissance dissipée :

$$R_{(T)} I^2 dt = h_1 S (T_1 - T) dt + h_2 S (T - T_0) + mc dT;$$

$h_1$, coefficient de passage résistance onde de choc;
$h_2$, coefficient de passage résistance mica;
$m$, masse de la résistance;
$c$, chaleur spécifique de la résistance.

En considérant $R_{(T)}$ constant et en négligeant $h_2$ devant $h_1$, on peut obtenir un ordre de grandeur de la constante de temps

$$\tau = \frac{mc}{h_1 S}$$

qui se ramène à

$$\tau = \frac{\rho e c}{h_1},$$

en explicitant $m$ en fonction de la masse spécifique et de l'épaisseur $e$ de la couche.

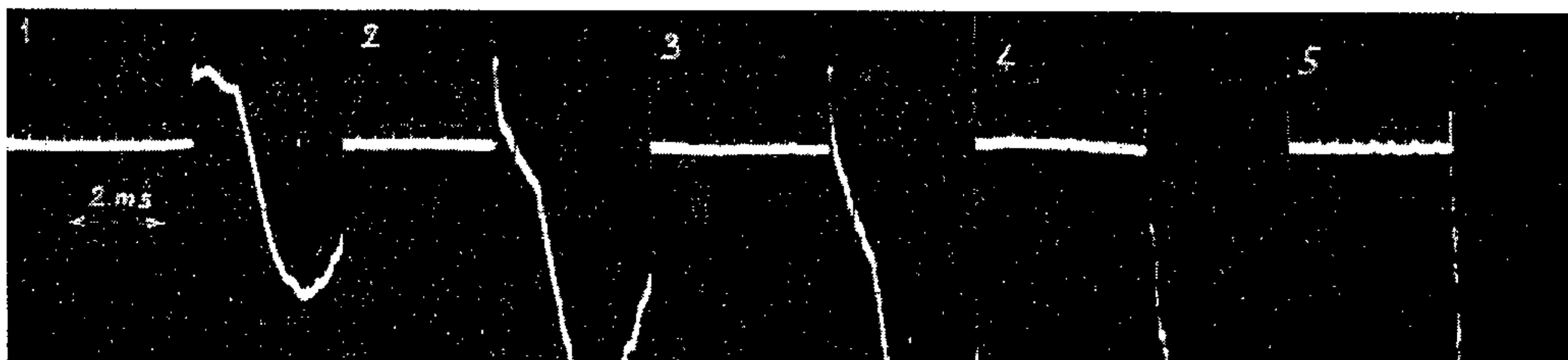



Fig. 2.

En prenant un ordre de grandeur de $h_1$ :

$$h_1 = 10^3 \, \text{W} . m^{-2} . \text{deg}^{-1},$$

on trouve $\tau = 8 \, \mu\text{s}$, qui est de l'ordre de grandeur du temps de passage de l'onde de choc sur le détecteur.

L'évolution de la température au passage du choc restera cependant approximativement proportionnelle à l'écart $T_1 - T_0$, la variation étant positive pour $T_0 < T_1$, nulle pour $T_1 = T_0$, négative pour $T_0 > T_1$.

Les oscillogrammes 1, 2, 3, 4 et 5 de la figure 2, correspondent pour des ondes de choc équivalentes, à cinq températures initiales du détecteur différentiel $T_{01} T_{02} T_{03} T_{04} T_{05}$, allant en valeurs croissantes.

Quand $T_0$ dépasse $T_1$, il n'y a plus d'impulsion positive de température au passage du choc.

L'évaluation des impulsions positives permet de tracer une courbe $dR/R$ en fonction de R, c'est-à-dire pratiquement de $T_0$ (*fig.* 3).

Son extrapolation vers les abscisses donne la température $T_0$ pour laquelle l'impulsion positive commence à ne plus être visible ($T_1 - T_0$) d'où la température du choc en paroi.

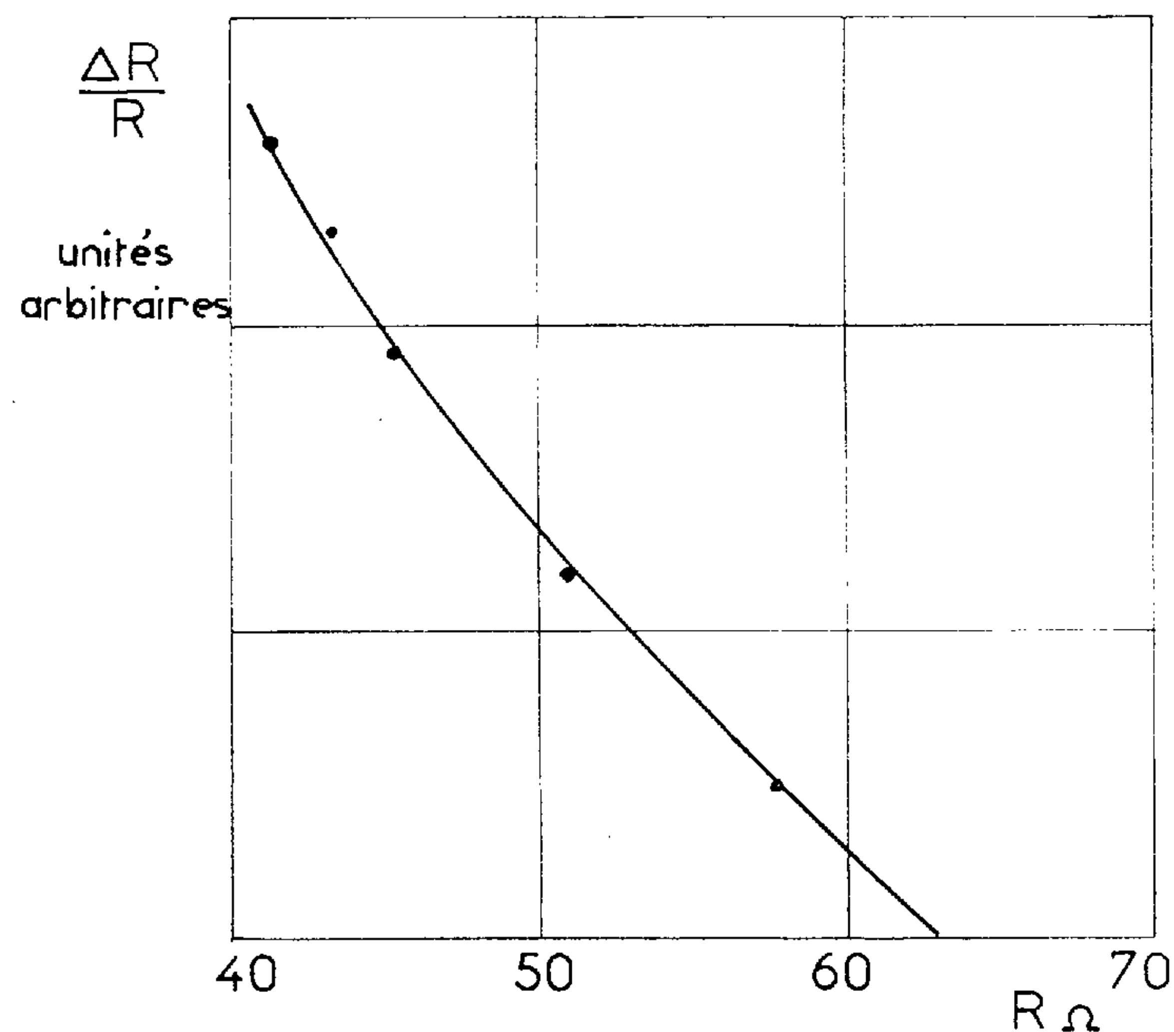



Fig. 3.

*Résultats.* — Une série de mesures effectuées à $\mathcal{M} = 1{,}3$ environ, nous a permis de déterminer une température $T_1$ de 187°C à 5°C près. Le calcul à partir des conditions expérimentales donnerait pour le front du choc libre une température de 195°C.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) P. Thureau, *Détection d'ondes de choc par couches minces thermorésistantes.* (*Colloque sur les écoulements hypersoniques*, Marseille, 25 mars 1961.)

(2) Marie de Casteljau, *Utilisation d'une couche mince thermorésistante pour la détection d'ondes de choc* (*Diplôme d'études supérieures*, Faculté des Sciences de Caen, juin 1961).

(3) G. Goureaux, *Propriétés électriques et magnétogalvaniques des couches minces de nickel* (*Thèse*, Caen, octobre 1960).

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences de Caen.*)

HYDRAULIQUE. — *Stabilité d'une installation ne comportant pas de cheminée d'équilibre.* Note (*) de M. **Jacques Dat**, transmise par M. Léopold Escande.

Soient $G_r$ et $G_m$ les fonctions de transfert (F. T.) du régulateur et des masses tournantes

$$G_r = \frac{\Delta\psi^*}{\Delta\omega^*} = \frac{ms+1}{\tau s+\delta}, \qquad G_m = \frac{\Delta\omega_s^*}{\Delta p_m^*} = \frac{1}{Ts+\nu}.$$

Pour établir la F. T. de la conduite forcée, nous considérons seulement le coup de bélier en masse. Le théorème de la quantité de mouvement conduit à écrire :

$$\Delta\pi = -\theta\frac{d\,\Delta q_c}{dt}, \qquad \text{avec} \quad \theta = \frac{\varpi}{g}\frac{L'}{f'}\frac{Q_0}{H'_0},$$

la variation relative de hauteur de chute s'écrit :

$$\Delta h' = -\Delta p' + \Delta\pi, \qquad \text{avec} \quad \Delta p' = 2p'_0\,\Delta q_c.$$

La F. T. de la conduite forcée s'écrit donc :

$$G_h - \frac{\Delta h'^*}{\Delta q_c^*} = -(2p'_0 + \theta s),$$

en considérant que la turbine fonctionne comme un orifice, la hauteur de chute $h'$ et l'ouverture $\psi$ du vannage sont liées par

$$\frac{\Delta h'^*}{\Delta\psi^*} = \frac{G_h}{1-\frac{G_h}{2}}.$$

Nous tenons compte de la puissance et du rendement de la turbine en calculant $\Delta p_m^*/h'^*$, l'équation de la puissance $p_m = \eta Q_c H'$ donne en valeurs relatives :

$$\Delta p_m = \frac{\Delta\eta}{\eta_0} + \Delta q_c + \Delta h', \qquad \text{avec} \quad \eta = f(\Omega, \psi, H').$$

Mesurons l'ouverture à l'aide de la puissance qu'elle permettrait d'obtenir sous la chute et la vitesse de régime. Nous avons donc :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = f(p'_m h'\omega),$$

$$\frac{\Delta\eta}{\eta_0} = \frac{\partial\frac{\eta}{\eta_0}}{\partial p'_0}\Delta p'_0 + \frac{\partial\frac{\eta}{\eta_0}}{\partial h'}\Delta h' + \frac{\partial\frac{\eta}{\eta_0}}{\partial\omega}\Delta\omega,$$

ce qui conduit, après avoir évalué les termes de cette expression,

$$\frac{\Delta\eta}{\eta_0} = \operatorname{tg}\rho\,\Delta p_m - \frac{3}{2}\operatorname{tg}\sigma\,\Delta h' + \operatorname{tg}\psi\,\Delta\omega,$$

avec

$$\frac{3}{2}\operatorname{tg}\sigma = \operatorname{tg}\rho\left(1 - \frac{1}{2}\operatorname{tg}\varphi\right) + \frac{1}{2}\operatorname{tg}\psi,$$

les grandeurs $\rho$, $\varphi$, $\psi$ (¹) sont déduites de courbes données par le turbinier, d'où finalement :

$$\frac{\Delta p_m^*}{\Delta h'^*}(1 - \operatorname{tg}\rho - G_u \operatorname{tg}\psi) = \frac{1}{G_h} + 1 - \frac{3}{2}\operatorname{tg}\sigma,$$

avec

$$G_u = \frac{1}{G_r}\left(\frac{1}{G_h} - \frac{1}{2}\right).$$

La F. T. de l'installation s'écrit alors :

$$G = \frac{G_r G_m\left[1 + G_h\left(1 - \frac{3}{2}\operatorname{tg}\sigma\right)\right]}{\left(1 - \frac{1}{2}G_h\right)(1 - \operatorname{tg}\rho - G_u \operatorname{tg}\psi)}.$$

Si la hauteur de chute diffère peu de celle utilisée pour le tracé de la roue : $\operatorname{tg}\psi = 0$. De plus, posons

$$1 - \frac{3}{2}\operatorname{tg}\sigma = \lambda, \qquad \frac{1}{1 - \operatorname{tg}\rho} = \nu,$$

G s'écrit alors :

$$G = \frac{\nu(ms + 1)(1 - 2p'_0\lambda - \theta\lambda s)}{(\tau s + \delta)(Ts + \nu)\left(1 + p'_0 + \frac{\theta}{2}s\right)}.$$

Négligeons l'influence du rendement de la turbine, les statismes du régulateur et du réseau et la perte de charge dans la conduite forcée,

$$G = \frac{(ms + 1)(1 - \theta s)}{\tau T s^2\left(1 + \frac{\theta}{2}s\right)},$$

l'équation caractéristique du système, $G + 1 = 0$ s'écrit alors :

$$\tau T\frac{\theta}{2}s^3 + (\tau T - m\theta)s^2 + (m - \theta)s + 1 = 0,$$

l'installation sera stable si

$$m > \theta; \qquad \tau T > z = m\theta; \qquad \tau T > y = m\theta\left(1 + \frac{\theta}{2m - 3\theta}\right).$$

Pour une installation donnée, $\theta$ est connu. Construisons sur un même graphique $z(m)$ et $y(m)$ en fonction du dosage accélérométrique $m$.

Les trois conditions de stabilité ne sont vérifiées que dans les deux régions hachurées. La région I est à éliminer car si la stabilité peut y être assurée pour le régime maximal, elle peut ne plus l'être pour des régimes partiels, seule la région II permet d'assurer la stabilité. Il ne peut y avoir stabilité que si la droite parallèle à l'axe des $m$ et d'ordonnée $\tau T$ coupe cette région II ($\tau$, promptitude de réglage; T, inertie spécifique des

masses tournantes). Le minimum de la courbe $y(m)$ a pour coordonnées :

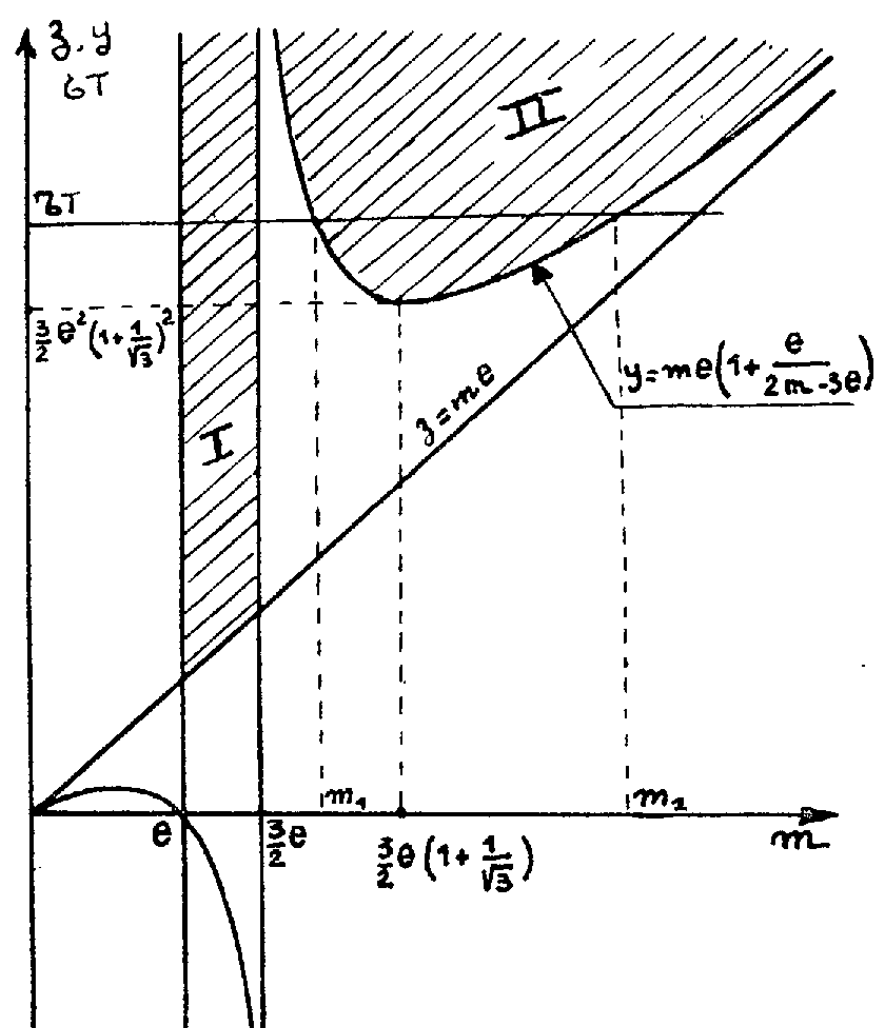
$$m = \frac{3}{2}\theta\left(1+\frac{1}{\sqrt{3}}\right); \qquad y_m = \frac{3}{2}\theta^2\left(1+\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2.$$

Il ne peut y avoir stabilité que si

$$\tau T \geq \frac{3}{2}\theta^2\left(1+\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2.$$

Cette condition (²) n'est pas suffisante car il faut en plus que le point représentatif du fonctionnement tombe dans la région II. Si $\tau T$ est connu, il ne pourra y avoir stabilité que si $m$ est tel que $m_1 < m < m_2$. $m_1$ et $m_2$ étant les racines de l'équation

$$2\theta m^2 - 2(\theta^2 + \tau T)m + 3\tau T\theta = 0.$$




*Remarque.* — Dans le cas où l'installation comporte une cheminée d'équilibre, la période d'oscillation du régulateur est beaucoup plus faible que celle du plan d'eau dans la cheminée. On peut donc en première approximation négliger l'influence de cette dernière sur le comportement du régulateur. On est ainsi ramené au cas traité ci-dessus.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(¹) *Voir* M. GARDEL, *Chambres d'équilibre*, Édition Rouge, Lausanne, p. 42.

(²) Cette condition a déjà été obtenue par M. GADEN, *Influence de certaines caractéristiques intervenant dans la condition de stabilité*, Édition la Concorde, Lausanne.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Mesure de l'humidité des sols par diffusion d'un faisceau de neutrons thermiques.* Note (*) de M. **Bernard Wack**, présentée par M. Albert Caquot.

En utilisant les résultats de ([1]), nous avons construit et étalonné un appareil pour la mesure de l'humidité des sols par diffusion d'un faisceau de neutrons thermiques. Cet appareil doit trouver son application dans l'étude des remontées capillaires.

1. *Description de l'ensemble de mesure.* — L'appareil est équipé d'une source de radium-béryllium de 50 mC; la période du radium est de 1 620 années. La source, qui a une forme cylindrique, de diamètre et de longueur 12 mm, a été montée à l'extrémité d'un tube de laiton de façon à pouvoir être facilement manipulée. Elle est placée à l'intérieur d'un bloc cubique en paraffine de 35 cm de côté, qui a pour rôle de thermaliser les neutrons rapides. Ce bloc est entouré d'abord par une feuille de cadmium de 1 mm d'épaisseur qui absorbe les neutrons lents, puis par une épaisseur de 5 cm de plomb qui atténue l'intensité du rayonnement $\gamma$ émis par le radium. Le faisceau de neutrons lents est obtenu en aménageant dans le bloc de paraffine une cavité de section verticale $12\times 3$ cm et de profondeur 8 cm, dont le fond et les parois constituent la surface émettrice de neutrons lents. Le détecteur utilisé est un compteur à $BF_3$ de 25,4 mm de diamètre et de 16 cm de longueur utile. Le faisceau de neutrons lents est délimité par deux ouvertures de dimensions $10\times 2$ cm, l'une découpée dans la feuille de cadmium entourant le bloc de paraffine, et l'autre, dans celle entourant le détecteur. La forme de ce faisceau a été ainsi choisie de façon à satisfaire à deux nécessités contradictoires : obtenir un taux de comptage appréciable et avoir une bonne finesse de la mesure.

Les échantillons de sol sont mis en place dans des moules en duralumin dont la section horizontale rectangulaire a les dimensions intérieures $4\times 12$ cm. Les parois traversées par le rayonnement ont une épaisseur de 4 mm, et sont fixées sur des profilés carrés en duralumin qui assurent la rigidité du moule. La hauteur des moules est de 20 cm et ils peuvent s'emboîter les uns dans les autres pour former une colonne pouvant atteindre une hauteur de 2,60 m. L'ensemble de mesure, monté sur un cadre entourant la colonne, peut se déplacer verticalement le long de celle-ci.

Pour mesurer les variations éventuelles de la densité du sol dues à la circulation de l'eau, nous avons prévu la mesure de la densité de l'échantillon à l'aide d'une source de rayonnement de freinage et d'un photomultiplicateur.

2. *Étalonnage.* — Nous avons utilisé pour l'étalonnage de l'appareil trois sols très différents dont on trouvera la composition chimique au tableau ci-dessous :

| Sols. | $H_2O$. | $CO_2$. | $SiO_2$. | $Fe_2O_3$. | $Al_2O_3$. | $TiO_2$. | CaO. | MgO. | $K_2O$. | $Na_2O$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sable calibré........ | 0,1 | – | 98,6 | 0,82 | 0,18 | 0,03 | – | – | – | – |
| Argile de Serre-Ponçon.......... | 6,08 | 0,5 | 74,5 | 4,3 | 6,1 | 0,018 | 8,1 | 0,83 | – | – |
| Terre du Mont-Cenis. | 6,2 | 14,1 | 38,6 | 4,4 | 10,2 | 0,43 | 22,1 | 1,8 | 1,1 | 0,3 |

Ces sols ont été mis en place à des densités sèches et des teneurs en eau variables de façon à pouvoir bien vérifier l'influence de chacun de ces deux paramètres, ceux-ci étant mesurés directement par les méthodes

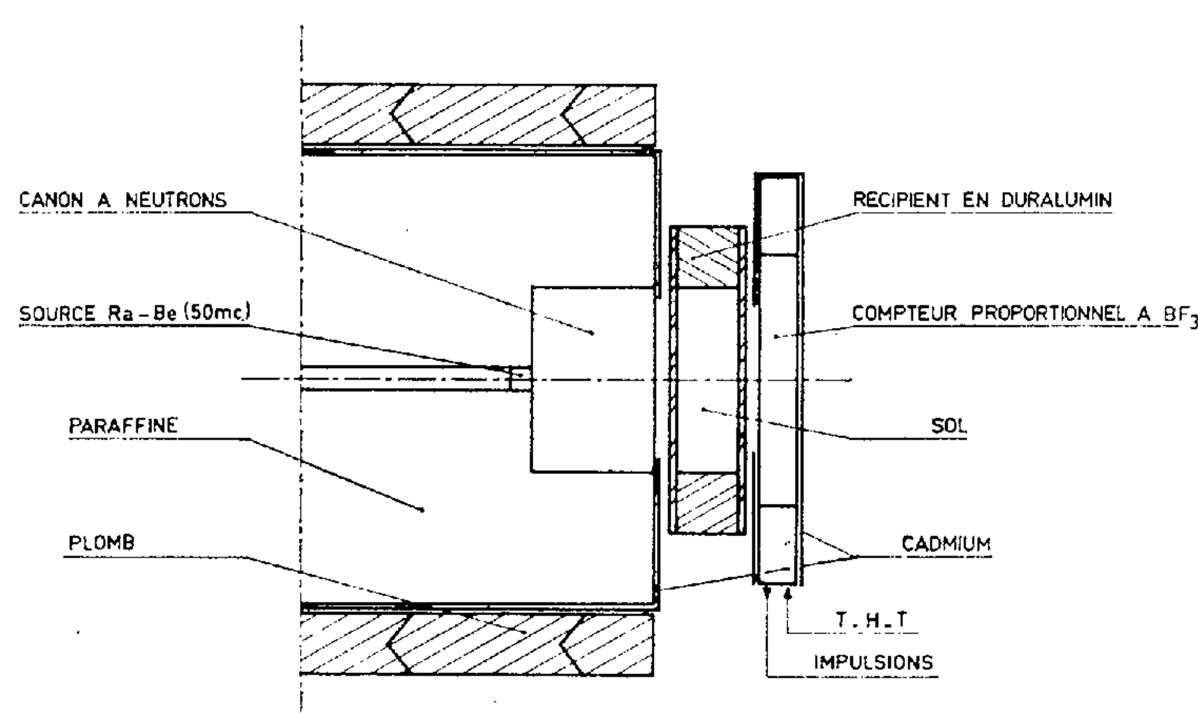


Fig. 1 SCHEMA DU MONTAGE DE LA MESURE

classiques. Les taux de comptage étaient exprimés sous la forme $N/N_0$, rapport du taux de comptage du moule rempli de sol au taux de comptage du moule vide. Les neutrons thermiques diffusant d'une façon préférentielle sur les atomes d'hydrogène, on peut admettre, comme le propose Martinelli [1], que le taux de comptage recueilli n'est fonction que du terme suivant que nous appellerons teneur en eau volumique apparente :

$$w'_a = \gamma_d (w + E),$$

$\gamma_d$ étant la densité sèche du sol, $w$ sa teneur en eau exprimée en pourcentage pondéral, et E l'équivalent-eau du terrain sec exprimé dans la même unité. L'équivalent-eau E tient compte des atomes d'hydrogène restant dans le sol après séchage à 105° pendant 24 h et des autres éléments constitutifs du sol. L'équivalent-eau a été calculé, d'une part à partir de la composition chimique du sol, d'autre part directement à partir des mesures.

Le tableau suivant donne les valeurs de E pour les trois sols, calculées par les deux procédés :

| | Sable calibré. | Argile de Serre-Ponçon. | Terre du Mont-Cenis. |
|---|---|---|---|
| E calculé à partir des mesures ................. | 3,04 | 10,1 | 10,0 |
| E calculé à partir de la composition chimique.... | 3,22 | 9,1 | 9,6 |

Nous avons ensuite porté tous nos résultats en axes $N/N_0$, $w'_a$, en utilisant comme valeur de E celle calculée à partir des mesures (*fig.* 2).

On constate alors qu'il existe une courbe d'étalonnage distincte pour les trois sols étudiés, contrairement à ce qu'on prévoyait. L'introduction de l'équivalent-eau permet de bien faire aligner tous les points d'un même sol sur une seule courbe, même lorsque la densité sèche varie dans de

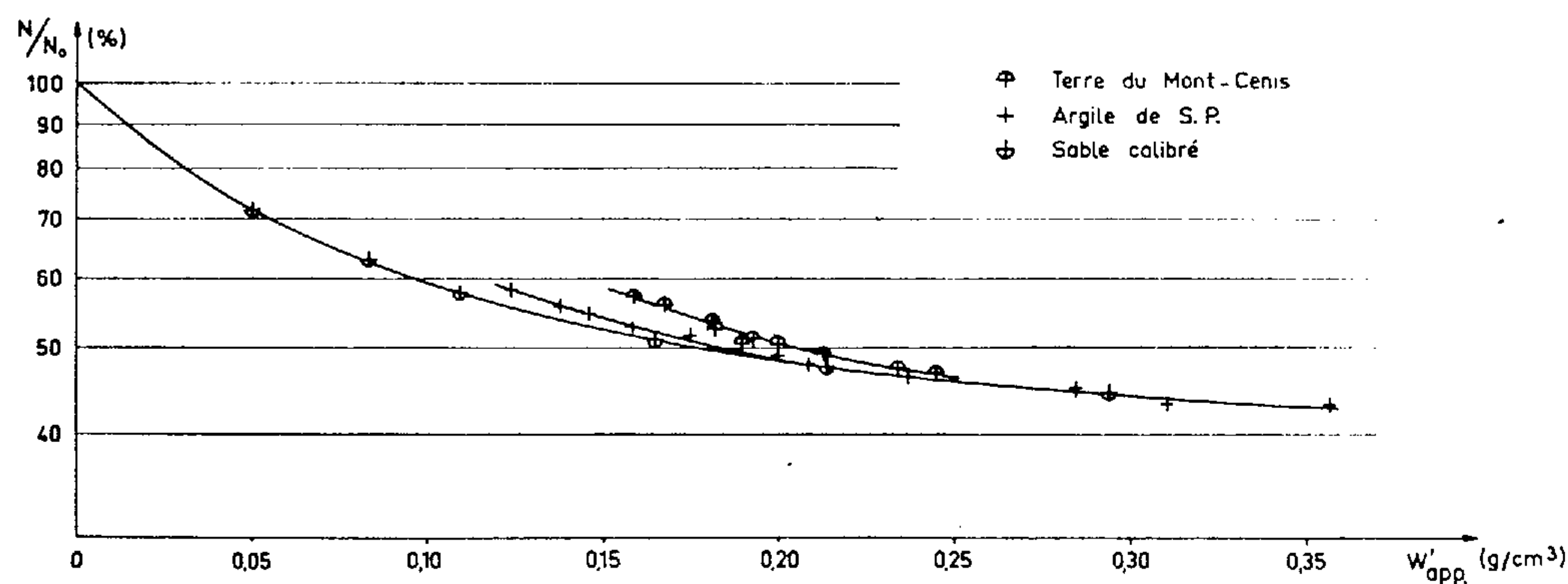



Fig. 2 Courbes d'étalonnage des différents sols

fortes proportions. Par contre, la comparaison entre sols de composition chimique différente ne peut pas s'expliquer uniquement par lá notion d'équivalent-eau et semble faire appel à des phénomènes plus complexes que nous n'avons pas pu déterminer.

Une autre limite de cette méthode de mesure est due à la forme des courbes d'étalonnage qui, pour les fortes valeurs de $w'_a$, tendent vers une asymptote horizontale. Actuellement, les mesures sont limitées à environ $w'_a = 0{,}25$ g/cm³; mais, en modifiant la géométrie de détection, il doit être possible de repousser cette borne, et donc d'étendre l'application de cette méthode de mesure.

La précision avec laquelle est obtenue chaque courbe d'étalonnage est de 0,004 g/cm³ dans l'intervalle de 0,10 à 0,25 g/cm³, soit une précision relative diminuant de ± 4 % à ± 1,6 %. Pour obtenir cette précision, il suffit de mesurer le taux de comptage avec une précision de l'ordre de 1 %.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) P. MARTINELLI, *C. E. A.*, DC/R/AR/60-6/PM/GM, 1960.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble,*
*Direction des Études et Recherches hydrauliques d'Électricité de France.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la non-stœchiométrie des oxydes d'uranium.* Note (*) de MM. **Paul Gerdanian** et **Maurice Dode**, présentée par M. Francis Perrin.

On rend compte des variations de l'entropie molaire partielle de l'oxygène dans les oxydes $UO_{2+x}$ où $0 < x < 0{,}20$ à 1250°K en considérant des amas d'oxygènes interstitiels et la localisation des trous positifs.

Pour appliquer la théorie des composés non stœchiométriques de J. S. Anderson [1], aux oxydes d'uranium, on se heurte à de graves difficultés. Pour les oxydes de formules $UO_{2+x}$ où $0 < x < 0{,}20$ le modèle employé se résume aux hypothèses suivantes : l'oxyde $UO_{2+x}$ s'obtient à partir d'un réseau $UO_2$ parfait par insertion d'ion oxygène en position interstitielle. Il existe un site interstitiel pour quatre ions uranium, ces ions supplémentaires sont disposés au hasard sur leurs sites ; les trous positifs sont disposés de telle manière que leur contribution à la grande fonction de partition est négligeable ; il existe une interaction entre oxygènes supplémentaires proches voisins. On obtient alors

$$g_{O_2} = \overline{F}_{O_2} = A + xE_{ii} + 2RT\left(B + \text{Ln}\,\frac{x}{0{,}25 - x}\right),$$
$$h_{O_2} = \overline{H}_{O_2} = A + xE_{ii},$$
$$s_{O_2} = \overline{S}_{O_2} = -2R\left(B + \text{Ln}\,\frac{x}{0{,}25 - x}\right),$$

où A et B sont des constantes, et $E_{ii}$ est proportionnelle à l'énergie d'interaction entre deux oxygènes interstitiels proches voisins. Les résultats expérimentaux d'Aronson et Belle [2] fournissent les valeurs de $\overline{F}_{O_2}$, $\overline{H}_{O_2}$, $\overline{S}_{O_2}$ à 1250°K pour $0{,}013 < x < 0{,}203$. Pour faire coïncider la fonction $\overline{F}_{O_2}(x)$ avec la courbe expérimentale dans ce domaine on doit attribuer à $E_{ii}$ une valeur telle que la théorie ne peut plus prévoir la séparation en deux phases. Cette contradiction, qu'on retrouve également pour le protoxyde de fer, résulte de l'insuffisance du modèle qui se répercute sur les prévisions de l'entropie et de l'enthalpie molaire partielle. Ainsi la variation de l'entropie molaire partielle de l'oxygène entre les valeurs de $x$ : 0,013-0,203 est de 23,1 u. é. alors que la théorie prévoit 17,3 u. é. On voit sur la figure 1 la disposition de la courbe théorique par rapport aux points expérimentaux. Il est possible dans ce cas d'améliorer les prévisions théoriques en admettant : *a.* que les ions oxygènes supplémentaires, dispersés sur le sous-réseau interstitiel précédent, sont groupés en îlots répartis au hasard ; *b.* que les trous positifs sont localisés, par paires, et au hasard, sur les ions uranium de réseau. On a alors

$$\overline{S}_{O_2} = 2R\,[\text{Cte} + s_1 + s_2],$$

$s_1$ résulte de la distribution des trous positifs et $s_2$ de la distribution des oxygènes interstitiels :

$$s_1(x) = \mathrm{Ln}\frac{1-x}{x}$$

et

$$\Delta s_1 = 2\mathrm{R}\,[s_1(0,013) - s_1(0,203)] = 11,7 \text{ u.é.}$$

L'expression de $s_2$ dépend de la structure des îlots et de leur distribution en population. Pour voir l'influence du groupement des oxygènes supplémentaires on peut considérer les cas simples ou les îlots sont tous du même type. Pour des îlots du premier type, constitués d'un oxygène interstitiel isolé, on a

$$s_2^{\mathrm{I}}(x) = \mathrm{Ln}\frac{0,25-x}{x}, \qquad \Delta s_2^{\mathrm{I}} = 17,3 \text{ u.é.}$$

c'est le résultat antérieur. Dans ce cas $\overline{\Delta \mathrm{S}}_{\mathrm{O}_2} = 29$ u. é. Pour des îlots du deuxième type, constitués par l'association de deux oxygènes interstitiels appartenant à deux structures $\mathrm{U_4O_8}$ ayant une face commune [3], on a

$$s_2^{\mathrm{II}}(x) = \mathrm{Ln}\frac{0,25-x}{x^{\frac{1}{2}}\left(0,25-\frac{x}{6}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (^4),$$

$$\Delta s_2^{\mathrm{II}} = 11,6 \text{ u.é.} \qquad \text{et} \qquad \overline{\Delta \mathrm{S}}_{\mathrm{O}_2} = 23,3 \text{ u.é.}$$

Pour les îlots du troisième et quatrième types (en approximation de Flory qui est suffisante) :

$$s_2^{\mathrm{III}}(x) = \mathrm{Ln}\frac{0,25-x}{x^{\frac{1}{3}}} \qquad \Delta s_2^{\mathrm{III}} = 10,0 \text{ u.é.}, \qquad \overline{\Delta \mathrm{S}}_{\mathrm{O}_2} = 21,7 \text{ u.é.}$$

$$s_2^{\mathrm{IV}}(x) = \mathrm{Ln}\frac{0,25-x}{x^{\frac{1}{4}}} \qquad \Delta s_2^{\mathrm{IV}} = 9,1 \text{ u.é.}, \qquad \overline{\Delta \mathrm{S}}_{\mathrm{O}_2} = 20,8 \text{ u.é.}$$

Pour les îlots du type suivant, $\overline{\Delta \mathrm{S}}_{\mathrm{O}_2}$ décroît encore mais de plus en plus lentement. D'une façon générale si une fraction $a_1$ des oxygènes supplémentaires participe à des îlots du premier type, une fraction $a_2$ à des îlots du deuxième type, etc., on aura en approximation de Flory :

$$s_2(x) = \mathrm{Ln}\frac{0,25-x}{x \exp\sum\frac{a_i}{i}}, \qquad \text{avec} \quad \sum a_i = 1$$

pour avoir un résultat correct il suffit que

$$\sum\frac{a_i}{i} \neq \frac{1}{2}.$$

On voit donc qu'il est aisé de trouver une distribution d'îlots rendant compte des résultats expérimentaux.

On peut donc bâtir le schéma suivant pour la structure des oxydes $UO_{2+x}$ : dans un réseau $UO_2$ parfait sont dispersés de petits îlots ayant la structure de $U_4O_9$. Ces noyaux ont des dimensions trop petites pour constituer une phase. Quand le degré de non-stœchiométrie croît, ces noyaux croissent jusqu'à atteindre la dimension critique ou la deuxième phase $U_4O_9$ apparaît.

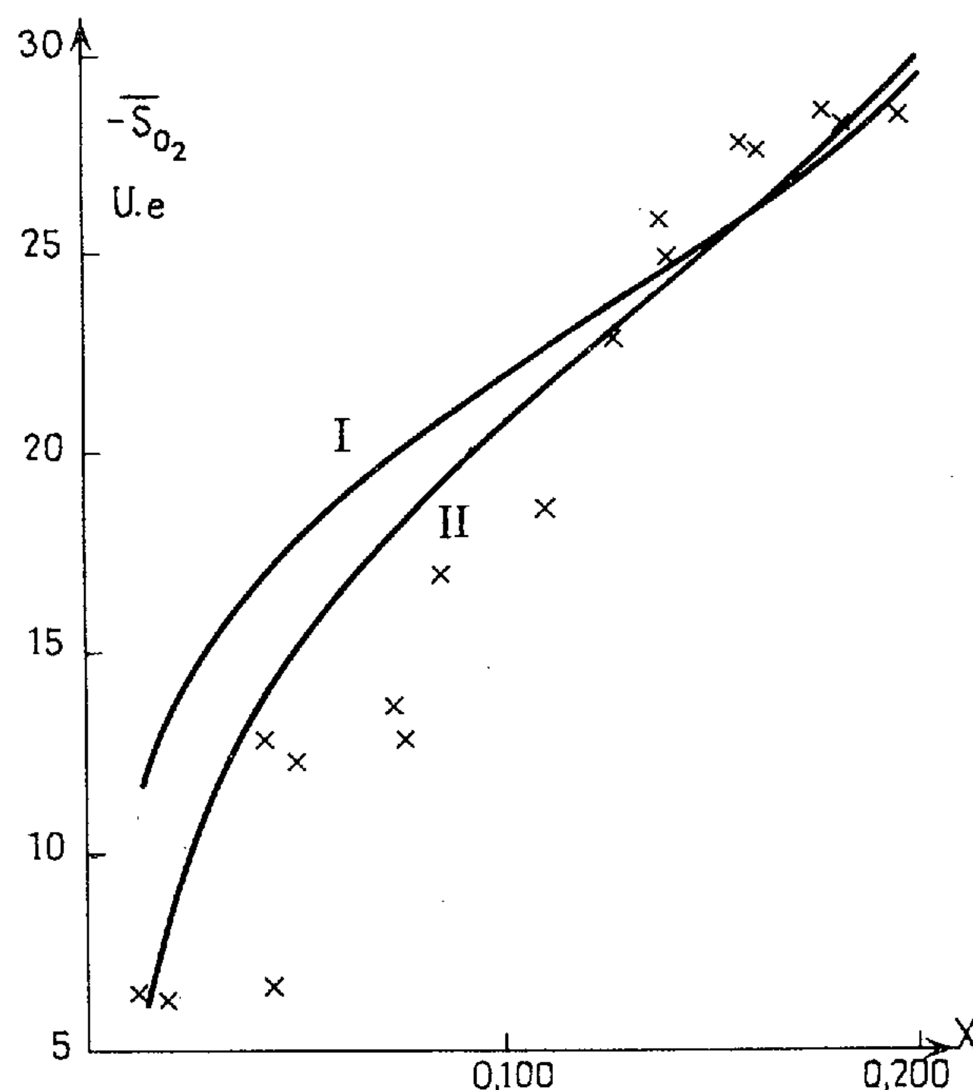



Fig. 1. — $\bar{S}_{O_2}$ en fonction du degré de non-stœchiométrie X.
I. Courbe théorique en théorie d'Anderson.
II. Courbe théorique dans le cas où les seuls îlots sont des doublets.
X. points expérimentaux.

Ce schéma est conforme à la théorie des composés non stœchiométriques de Ariya [5].

L'étude théorique complète, nécessite l'amélioration des prévisions en ce qui concerne l'enthalpie molaire partielle de l'oxygène. Malheureusement, dans ce domaine, il y a peu de données expérimentales précises pour orienter la théorie.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) J. S. ANDERSON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 185, 1946, p. 69.

(2) ARANSON et BELLE, *J. Chem. Phys.*, 29 nº 1, juillet 1958.

(3) Le fait qu'un oxygène interstitiel dispose de quatre sites dans une structure $U_4O_8$ n'introduit pas de termes supplémentaires dans $s_2$.

(4) GUGGENHEIM, *Mixtures*, chap. X.

(5) ARIYA et coll. *Zhur. Neorg. Khim.*, 2, 1957, p. 13 à 22, 1, 1958, p. 2210 à 2213.

ÉLECTRICITÉ. — *Solution analytique de la topographie du champ créé par quatre demi-plans conducteurs en milieu diélectrique indéfini.* Note (*) de MM. **Pierre Gautier**, **Robert Lacoste**, **Jean Meric** et **Jacques Raynard**, transmise par M. Charles Camichel.

Les relations entre les coordonnées spatiales et le potentiel complexe sont obtenues au moyen d'une transformation de Schwarz et de la formule de Green. Ces équations sont ensuite explicitées en vue de leur résolution au moyen d'un calculateur numérique. On donne les résultats d'un problème particulier traité complètement à titre d'exemple.

On considère quatre demi-plans indéfinis dont les positions respectives sont indiquées par la coupe de la figure 1 : les surfaces inférieures, dont les bords internes, parallèles, sont distants de $m$ et les surfaces supérieures dont les bords internes, également parallèles, sont distants de $n$, sont situés respectivement dans deux plans parallèles distants de $l$. Au point de vue électrique, les demi-plans de gauche sont portés au potentiel $-V$; ceux de droite, au potentiel $+V$.

Le principe de la solution analytique de la topographie du champ créé par un tel système réside dans une transformation de Schwarz qui fasse correspondre le demi-plan supérieur ($\zeta$) (*fig.* 2) à la surface intérieure du polygone défini par les surfaces conductrices du plan ($z$) se fermant à l'infini, en dehors de ces dernières (*fig.* 1). Le polygone comportant huit sommets, le produit de Schwarz comporte huit termes qui, d'ailleurs, se combinent deux à deux en raison de la symétrie et la transformation s'écrit :

$$(1)\qquad z(\zeta) = A\left[\zeta + \frac{1+a^2+b^2}{\zeta} + \frac{(1-b^2)(a^2-b^2)}{b^2}\left(\frac{1}{2b}\operatorname{Log}\frac{\zeta-b}{\zeta+b} + \frac{1}{\zeta}\right)\right] + B.$$

Le problème qui se pose maintenant est celui du calcul des constantes A, B, $a$ et $b$ en fonction des données géométriques du problème : $m$, $n$ et $l$. Pour A, il suffit d'exprimer le fait que $z$ augmente de $il$ lorsqu'on franchit (7). On trouve : $A = 2\,l\,b^3/\pi\,(b^2-1)\,(a^2-b^2)$.

Pour les autres constantes, il nous faut d'abord choisir une détermination pour la fonction multiforme $\operatorname{Log}(\zeta - b)/(\zeta + b)$. Nous reportant à la figure 3, nous prendrons pour détermination initiale de $\theta_1$ et $\theta_2$ celle qui, au point $+a$, prend la valeur o et nous adopterons alors pour la fonction ci-dessus, la valeur réelle en ce point. Avec ces conventions, on aura dans ce qui suit :

$$\operatorname{Log}\frac{\zeta-b}{\zeta+b} = \operatorname{Log}\left|\frac{\zeta-b}{\zeta+b}\right| + i(\theta_1-\theta_2).$$

Écrivons maintenant qu'il y a correspondance entre les points (8) des deux plans ($z$) et ($\zeta$), c'est-à-dire que $n + il = z(a)$. On trouve en identifiant $B = il$ et

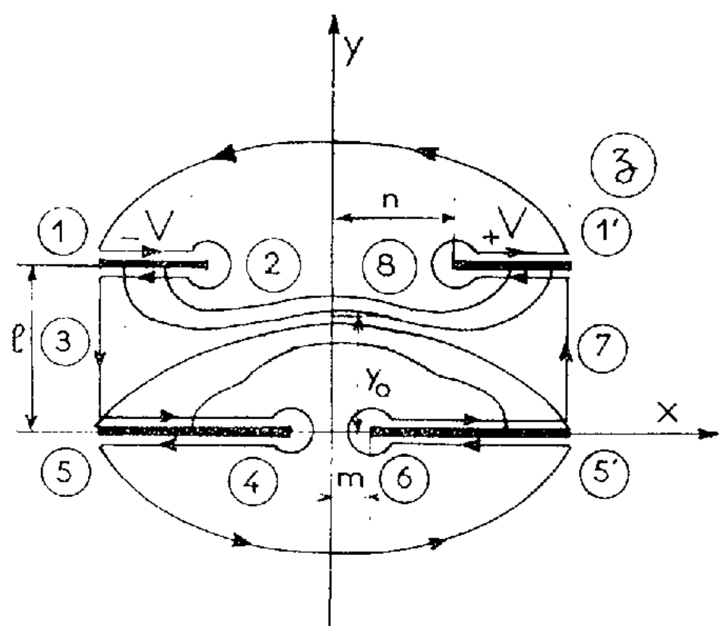
$$(2)\qquad n = \frac{l}{\pi}\left[\frac{2b^3(1+2a^2-b^2)}{a(b^2-1)(a^2-b^2)} + \operatorname{Log}\frac{a+b}{a-b} - \frac{2b}{a}\right].$$

Aux points (6) enfin, on obtient, sachant que $\theta_1 = \pi$ et $\theta_2 = 0$ :

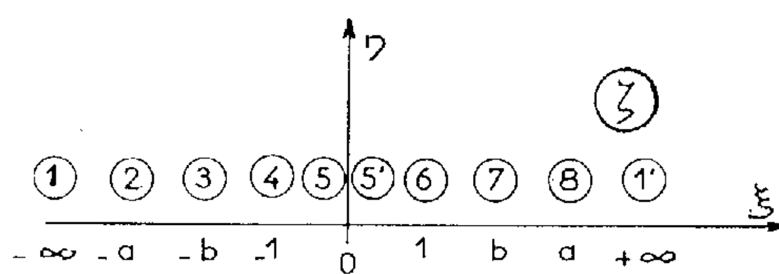
$$m = z(1) = \frac{l}{\pi}\left[\frac{2b^3(2+a^2-b^2)}{(b^2-1)(a^2-b^2)} + \operatorname{Log}\frac{b+1}{b-1} - 2b\right]. \tag{3}$$

Ayant calculé A et B dont on porte les expressions dans (1), la transformation de Schwarz est entièrement définie à partir des données géométriques $l$, $m$ et $n$, par les équations (2) et (3).

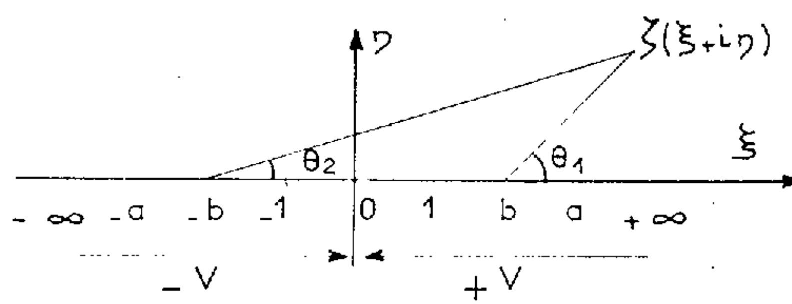
Pour déterminer le potentiel complexe $w = u + iv$ d'un point quelconque du plan $\zeta$ nous utiliserons la formule de Green [1] en tenant compte



_ Figure 1 _



_ Figure 2 _



_ Figure 3 _

de ce que la partie négative de l'axe $\xi$ correspond au potentiel $-$ V et la partie positive au potentiel + V (*fig.* 3). On trouve

$$w = \mathrm{V} - i\frac{2\mathrm{V}}{\pi}\operatorname{Log}\frac{1}{\zeta}, \qquad \text{soit} \quad \zeta = e^{\frac{\pi}{2}\frac{v}{\mathrm{V}}}\, i\left(\cos\frac{\pi}{2}\frac{u}{\mathrm{V}} - i\sin\frac{\pi}{2}\frac{u}{\mathrm{V}}\right),$$

relation dont les parties réelles, $\xi$, et imaginaire, $\eta$, permettent d'écrire les expressions de $1/\zeta = (\xi - i\eta)/(\xi^2 + \eta^2)$ et de

$$\operatorname{Log}\frac{\zeta - b}{\zeta + b} = \operatorname{Log}\sqrt{\frac{(\xi - b)^2 + \eta^2}{(\xi + b)^2 + \eta^2}} + i\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{\eta}{\xi - b} - \operatorname{arc\,tg}\frac{\eta}{\xi + b}\right).$$

On peut alors expliciter l'équation (1) en fonction des potentiels. En séparant les parties réelle et imaginaire et en posant $p = \sin\pi(u/2v)$; $q = \cos\pi(u/2v)$ et $r = e^{(\pi/2)(v/\mathrm{V})}$, on obtient finalement :

$$x = \frac{l}{\pi}\left\{\frac{2b^3}{(a^2-b^2)(b^2-1)}\left[rp + (1+a^2-b^2)\frac{p}{r}\right] + \operatorname{Log}\sqrt{\frac{r^2+b^2+2brp}{r^2+b^2-2brp}} = 2b\frac{p}{r}\right\}, \tag{4}$$

$$y = \frac{l}{\pi}\left\{\frac{2b^3}{(a^2-b^2)(b^2-1)}\left[rq - (1-a^2-b^2)\frac{q}{r}\right] + \operatorname{arc\,tg}\frac{rq}{rp+b} - \operatorname{arc\,tg}\frac{rq}{rp-b} + 2b\frac{q}{r} + \pi\right\}. \tag{5}$$

Le processus du calcul numérique des équipotentielles du champ est alors le suivant : $m$, $n$ et $l$ étant donnés, il faut en premier lieu résoudre le système des équations (2) et (3) qui fournit $a$ et $b$. Puis, on fait choix de l'équipotentielle à construire, c'est-à-dire de $u$, potentiel réel, ce qui impose $p$ et $q$. L'équation de la courbe cherchée est alors donnée en coordonnées paramétriques par les relations (4) : $x(r)$ et (5) : $y(r)$.

On pourrait résoudre de même, en utilisant une calculatrice numérique, tout problème concernant la topographie du champ créé par le système étudié.

Nous donnerons, à titre d'exemple, le principe et les résultats du calcul de l'ordonnée $y_0$ qui correspond, sur l'axe de symétrie, à la séparation des lignes de force intéressant les demi-plans supérieurs de celles qui aboutissent aux demi-plans inférieurs (*fig.* 1).

Le point d'ordonnée $y_0$ est situé sur la courbe $\varphi = \text{Cte}$ qui rejoint les électrodes à l'infini. On trouve l'équation de cette courbe en écrivant que $x$ devient infini lorsque $u$ tend vers V. Or, seul le terme logarithmique de l'équation (4) peut devenir infini : lorsque son dénominateur est nul, c'est-à-dire, puisque $p = 1$, pour $r = b$, soit $\varphi_0 = (2\,V/\pi)\,\text{Log}\,b$. $y_0$ est obtenu en calculant $y(0, \varphi_0)$ à partir de l'équation (5) :

$$\frac{y_0}{l} = \frac{0,636\,b^2(2b^2 - a^2 - 1)}{(b^2 - 1)(a^2 - b^2)} + 1,135. \tag{6}$$

On trouvera ci-dessous un extrait du tableau des valeurs de $y_0/l$ calculées par l'intermédiaire des relations (2), (3) et (6), en fonction de $\mu = m/l$ et $\nu = n/l$.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ ........ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 |
| $\nu$ ........ | 50 | 10 | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $a$ ........ | 976,447 | 187,708 | 93,289 | 33,160 | 8,551 | 6,963 | 4,788 | 4,208 |
| $b$ ........ | 970,017 | 180,984 | 86,116 | 19,447 | 4,884 | 3,283 | 2,500 | 2,051 |
| $\frac{y_0}{l}$ ........ | 48,32 | 8,903 | 4,164 | 0,833 | 0,806 | 0,767 | 0,707 | 0,500 |

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) É. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, p. 331.

(*Laboratoire de Génie Électrique de l'Université de Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

ÉLECTROSTATIQUE. — *Potentiel et champ d'une distribution volumique de multipôles*. Note (*) de M. **Nino Boccara**, présentée par M. Jean Laval.

Les expressions du potentiel et du champ électrique créés par une distribution volumique de multipôles de densité continue, sont établies. La polarisation s'exprime en fonction des dérivées partielles $(n-1)^{\text{ième}}$ des densités $2^n$-polaires.

Considérons une distribution de multipôles d'ordre $n$ très rapprochés les uns des autres de telle sorte qu'on puisse supposer la distribution continue. Nous désignerons par $p^{(n)}_{u,v,w,\ldots}$ le tenseur complètement symétrique d'ordre $n$ représentant le moment $2^n$-polaire par unité de volume. L'espace est rapporté à un repère fixe orthonormé. Si la distribution occupe un volume $v$ limité par une surface $s$, le potentiel $V^{(n)}$ créé par cette distribution au point de coordonnées $(x_1, x_2, x_3)$ a pour expression, en unités M. K. S. A. rationalisées, et en adoptant la convention de sommation sur les indices muets :

$$V^{(n)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int_v \frac{(-1)^n}{n!} p^{(n)}_{u,v,w,\ldots} \underbrace{\partial^u \partial^v \partial^w \ldots}_{n} \left(\frac{1}{r}\right) d\tau,$$

avec

$$d\tau = d\xi_1\, d\xi_2\, d\xi_3;$$

$$r = [(x_1-\xi_1)^2 + (x_2-\xi_2)^2 + (x_3-\xi_3)^2]^{\frac{1}{2}};$$

$$\partial^u = \frac{\partial}{\partial x_u}; \qquad u, v, w \ldots = 1, 2, 3.$$

$p^{(n)}_{u,v,w,\ldots}$ est une fonction du point de coordonnées $(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ définie dans le volume $v$.

En posant

$$\partial'^u = \frac{\partial}{\partial \xi_u} = -\frac{\partial}{\partial x_u} = -\partial^u,$$

on a

$$\underbrace{\partial^u \partial^v \partial^w \ldots}_{n}\left(\frac{1}{r}\right) = (-1)^n \underbrace{\partial'^u \partial'^v \partial'^w \ldots}_{n}\left(\frac{1}{r}\right)$$

et

$$V^{(n)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int_v \frac{1}{n!} p^{(n)}_{u,v,w,\ldots} \underbrace{\partial'^u \partial'^v \partial'^w \ldots}_{n}\left(\frac{1}{r}\right) d\tau.$$

En considérant toutes les identités du type

$$\partial'^u\left[\underbrace{\partial'^v \ldots}_{q} p^{(n)}_{u,v,w,\ldots} \underbrace{\partial'^w \ldots}_{n-q-1}\left(\frac{1}{r}\right)\right] = \underbrace{\partial'^u \partial'^v \ldots}_{q+1} p^{(n)}_{u,v,w,\ldots} \underbrace{\partial'^w \ldots}_{n-q-1}\left(\frac{1}{r}\right) + \underbrace{\partial'^v \ldots}_{q} p^{(n)}_{u,v,w,\ldots} \underbrace{\partial'^u \partial'^w \ldots}_{n-q}\left(\frac{1}{r}\right) \qquad (0 \leq q \leq n-1)$$

on obtient la relation

$$p^{(n)}_{u,v,w,\ldots}\underbrace{\partial'^u\partial'^v\partial'^w\ldots}_{n}\left(\frac{1}{r}\right)=\sum_{q=0}^{n-1}(-1)^q\partial'^u\left[\underbrace{\partial'^v\ldots}_{q}p^{(n)}_{u,v,w,\ldots}\underbrace{\partial'^w\ldots}_{n-q-1}\left(\frac{1}{r}\right)\right]$$
$$+(-1)^n\left(\frac{1}{r}\right)\underbrace{\partial'^u\partial'^v\partial'^w\ldots}_{n}p^{(n)}_{u,v,w,\ldots}.$$

En portant dans l'expression du potentiel et en transformant les intégrales de volume en intégrales de surface conformément à la formule

$$\int_v \partial'^u\left[\partial'^v\ldots p^{(n)}_{u,v,w,\ldots}\partial'^w\ldots\left(\frac{1}{r}\right)\right]d\tau=\int_s n^u\,\partial'^v\ldots p^{(n)}_{u,v,w}\,\partial'^w\ldots\left(\frac{1}{r}\right)d\sigma,$$

où $n^u$ est le vecteur unitaire normal à $d\sigma$ et dirigé vers l'extérieur du domaine d'intégration, on obtient pour expression du potentiel :

$$V^{(n)}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int_v \rho^\star\frac{d\tau}{r}+\sum_{k=0}^{n-1}\int_s\frac{(-1)^k}{k!}\varpi^{\star(k)}_{u\ldots}\underbrace{\partial^u\ldots\ldots}_{k}\left(\frac{1}{r}\right)d\sigma,$$

où

$$\rho^\star=\frac{(-1)^n}{n!}\underbrace{\partial'^u\partial'^v\partial'^w\ldots}_{n}p^{(n)}_{u,v,w,\ldots},$$

$$\varpi^{\star(k)}_{u\ldots}=\frac{(-1)^{n-k-1}}{n!}n^v\underbrace{\partial'^w\ldots\ldots}_{n-k-1}p^{(n)}_{u,v,w,\ldots}.$$

Ce résultat montre que le potentiel $V^{(n)}$, et par suite le champ électrique $\mathbf{E}^{(n)}=-\mathbf{grad}\,V^{(n)}$, sont les mêmes que ceux qui sont produits :

1° par des charges *fictives* réparties dans le volume $v$ avec la densité volumique $\rho^\star$;

2° par une distribution *fictive* de $2^k$-pôles répartis sur la surface $s$ avec la densité superficielle $\varpi^{\star(k)}_{u\ldots}$, $k$ variant de 0 à $n-1$. (Le multipôle d'ordre zéro représenté par un scalaire est une charge électrique.)

En tout point, hors de la surface $s$, le potentiel $V^{(n)}$ et le champ $\mathbf{E}^{(n)}$ satisfont donc aux équations

$$\varepsilon_0\,\Delta V^{(n)}+\rho^\star=0,$$
$$\mathbf{rot}.\mathbf{E}^{(n)}=0,$$
$$\varepsilon_0\,\mathrm{div}\,\mathbf{E}^{(n)}=\rho^\star.$$

Si l'on pose

$$\rho^\star=-\mathrm{div}'\,\mathbf{P}^{(n)}\qquad\text{et}\qquad\varepsilon_0\mathbf{E}^{(n)}+\mathbf{P}^{(n)}=\mathbf{D}^{(n)},$$

où

$$P^{(n)}_u=\frac{(-1)^{n-1}}{n!}\underbrace{\partial'^v\partial'^w\ldots}_{n-1}p^{(n)}_{u,v,w,\ldots},$$

les équations précédentes deviennent :

$$\mathbf{rot}.\mathbf{E}^{(n)}=0\qquad\text{et}\qquad\mathrm{div}\,\mathbf{D}^{(n)}=0$$

Si l'on avait des distributions de multipôles d'ordres différents et que ces diverses distributions soient continues, en vertu de la linéarité des équations que nous avons établies, on aurait

$$\mathbf{rot}.\mathbf{E}=0 \qquad \text{et} \qquad \text{div}\,\mathbf{D}=\rho,$$

avec

$$\mathbf{E}=\sum_{i=0}^{n}\mathbf{E}^{(i)}$$

et

$$\mathbf{D}=\sum_{i=0}^{n}\mathbf{D}^{(i)}=\varepsilon_0\mathbf{E}+\mathbf{P}.$$

Le vecteur $\mathbf{P}=\sum_{i=1}^{n}\mathbf{P}^{(i)}$ ($\mathbf{P}^{(0)}=0$) représente la polarisation du milieu à laquelle contribuent toutes les dérivées partielles $(k-1)^{\text{ième}}$ des densités $2^k$-polaires.

Les charges fictives $\rho^*$ et $\sigma^*$ sont reliées à $\mathbf{P}$ de façon identique au cas classique. En effet :

$$\rho^*=-\,\text{div}'\mathbf{P} \qquad \text{et} \qquad \sigma^*=\varpi^{*(0)}=\mathbf{n}.\mathbf{P}.$$

(*) Séance du 29 janvier 1962.

*(Laboratoire attaché à la chaire de Physique théorique du Collège de France.)*

MAGNÉTISME. — *Spectre de l'effet Barkhausen en présence d'un champ démagnétisant. Cas du champ alternatif et cas du champ tournant.* Note (*) de M. **Jean Bonnefous**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Si $H_A$ est le champ appliqué à un échantillon ferromagnétique, N son facteur démagnétisant, $\mathcal{J}$ l'aimantation, $k$ la susceptibilité réversible, $\mathcal{J}$ est donnée par la formule

$$\mathcal{J} = \frac{kH_A}{1+kN} = \frac{\mathcal{J}_0}{1+kN}, \tag{1}$$

en posant

$$\mathcal{J}_0 = kH_A \tag{2}$$

$\mathcal{J}_0$ étant l'aimantation que prendrait l'échantillon en présence du champ $H_A$ et en l'absence de champ démagnétisant.

Autrement dit, dans l'établissement d'un état magnétique, N peut être considéré comme étant un facteur de réaction négative. Certains auteurs ([1]) en ont déduit que toute discontinuité vraie Barkhausen $\delta\mathcal{J}_0$ devait être vue de l'extérieur sous la forme réduite en amplitude

$$\delta\mathcal{J} = \frac{\delta\mathcal{J}_0}{1+kN}. \tag{3}$$

Une façon d'observer cet effet est d'étudier le spectre de Fourier du bruit induit par les discontinuités Barkhausen dans un bobinage placé autour de l'échantillon et de faire varier l'importance de l'effet démagnétisant, ce qui a été fait en champ alternatif et en champ tournant.

Dans le cas alternatif, on étudie le spectre de bruit pour différents empilements de $p$ disques de mumétal assimilés à des ellipsoïdes aplatis. Le facteur démagnétisant est approximativement $p\pi^2(c/a)$, $a$ et $c$ étant respectivement le diamètre et l'épaisseur d'un disque ($c = 10^{-2}$ mm, $a = 20$ mm, d'où $N = p.5.10^{-3}$). Le choix du champ $H_A$ maximum est tel que chaque empilement décrit le cycle limite. Autrement dit, l'effet Barkhausen mesuré est placé de la même façon le long du cycle pour chacun des empilements. La variation du champ démagnétisant est due uniquement à une variation du facteur de forme N. La fréquence de cyclage est de 1 Hz afin d'éviter l'effet Foucault macroscopique.

Pour ces mesures, l'échantillon est placé dans le plan diamétral d'un solénoïde plat comportant 10.000 spires. Ce dernier est le circuit d'entrée d'une chaîne de mesure constituée d'un amplificateur vidéo-fréquences 200 Hz-2 MHz, d'un analyseur 2,5-25 000 Hz à bande étroite et d'un thermocouple. Les courbes obtenues sont celles de la figure 1.

Dans le cas rotationnel, on mesure successivement le spectre de bruit donné par un disque de mumétal ($c = 10^{-2}$ mm, $a = 20$ mm, $N = 5.10^{-3}$)

et par un disque de ferrite Mn, Zn ($c = 0,5$ mm, $a = 25$ mm, $N = 0,2$) placés dans un champ constant $H_A$ tournant dans le plan des disques à 50 t/s. Le dispositif expérimental est semblable à celui décrit précédemment pour le cas alternatif. Seul le bobinage de captation est différent. Un petit trou percé au centre du disque permet de faire autour de l'échantillon un bobinage de type toroïdal. Ce dernier élimine de lui-même les signaux périodiques ambiants. Par contre, il est sensible au phénomène erratique Barkhausen. Les courbes obtenues sont celles des figures 2 et 3.

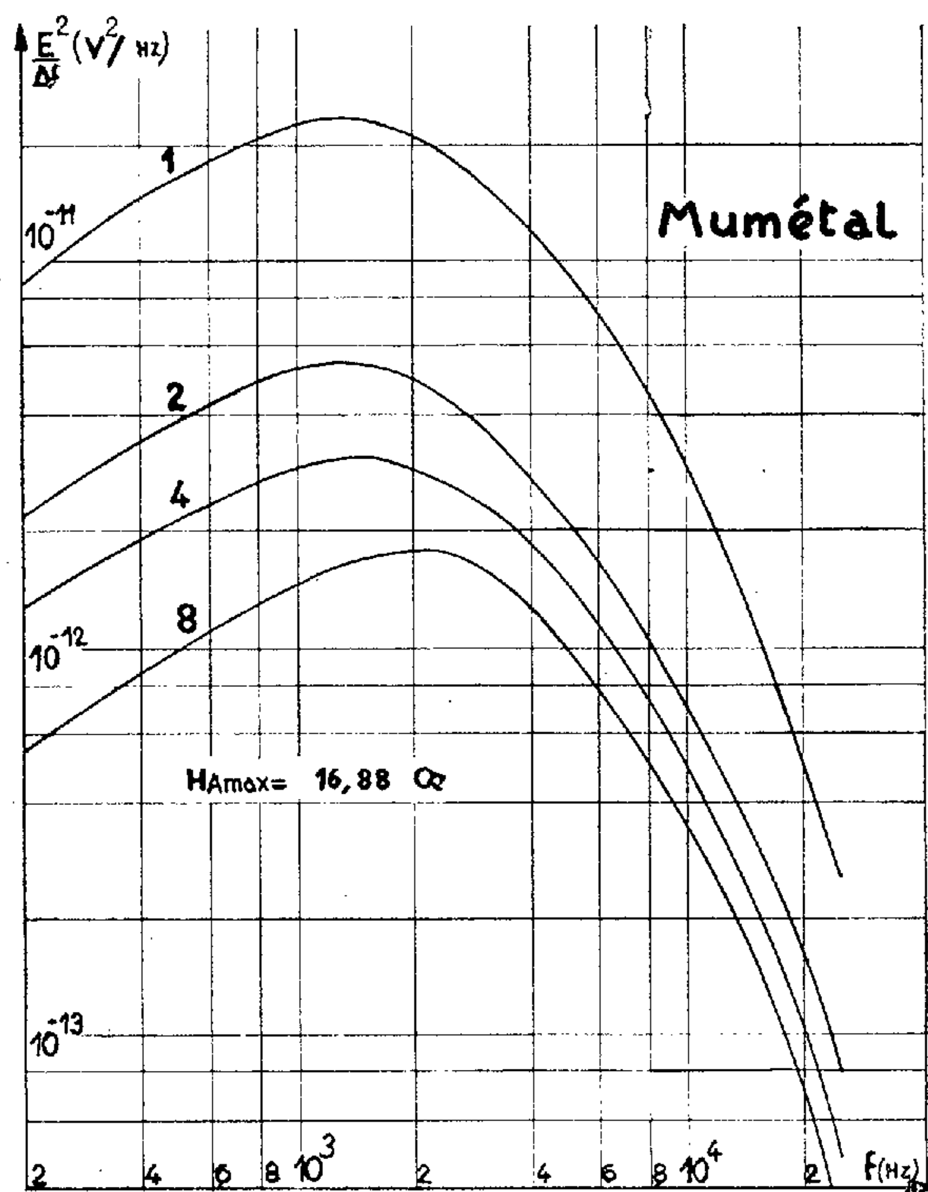



Fig. 1. — Spectres de bruit pour des empilements de 1, 2, 4 et 8 disques. Les ordonnées sont rapportées à un disque de matière.

*Examen des résultats.* — Dans les deux cas tout spectre se présente en fonction de la fréquence, avec une partie croissante et une partie décroissante séparées par un maximum. En alternatif, et pour chaque empilement, la fréquence du maximum de chaque spectre et l'affaiblissement relatif des basses fréquences restent constants. En rotationnel, le champ appliqué variant de zéro jusqu'à saturation de l'échantillon, la fréquence du maximum de chaque spectre se déplace vers les fréquences élevées avec, de plus, croissance puis décroissance vers zéro de l'ensemble des fréquences.

Les spectres obtenus sont très différents de ceux obtenus par d'autres auteurs [2] dans le cas d'un très faible effet démagnétisant. Les spectres sont alors constants pour la partie basses fréquences jusqu'à $f_0 = 10^3$ à $10^4$ Hz. Ils concernent les discontinuités $\delta\mathcal{J}_0$ de la formule (3) de durée

finie $\tau = 10^{-4}$ à $10^{-3}$ s; ici au contraire, on observe les discontinuités $\delta\mathcal{J}$ pour lesquelles la contre-réaction semble sélective en fréquence. Après chaque discontinuité Barkhausen $\delta\mathcal{J}_0$ tout se passe comme si $\mathcal{J}$ se stabilisait avec une constante de temps $\theta > \tau$ ou ce qui revient au même,

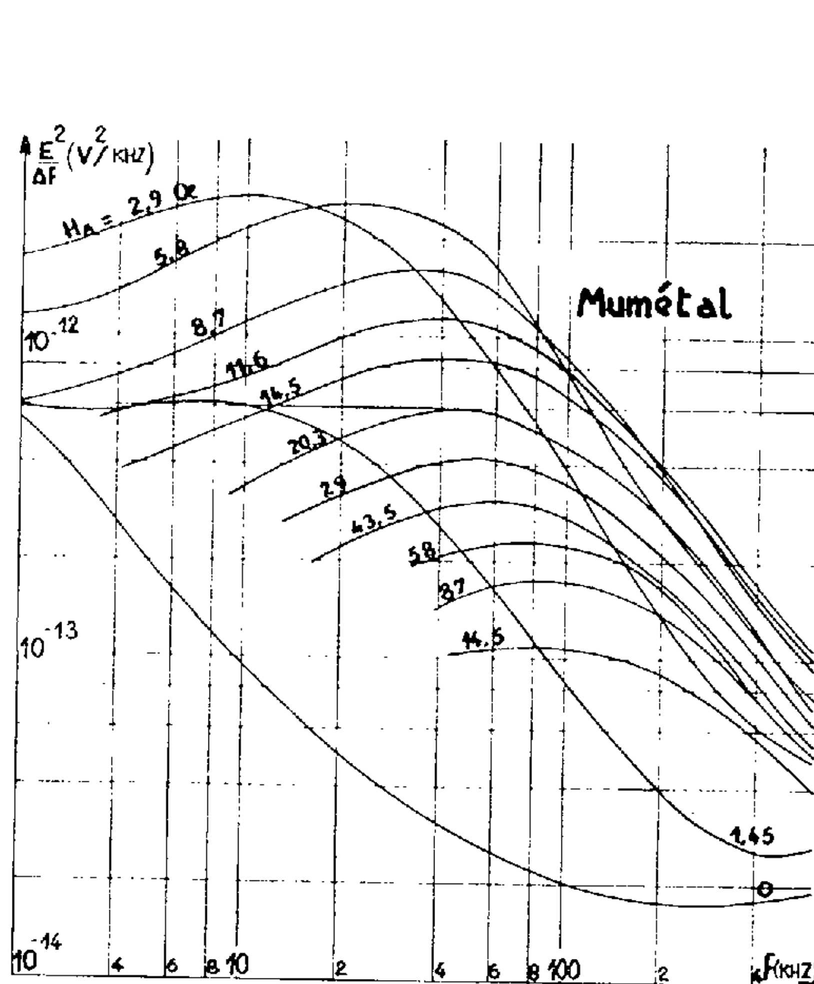



Fig. 2.

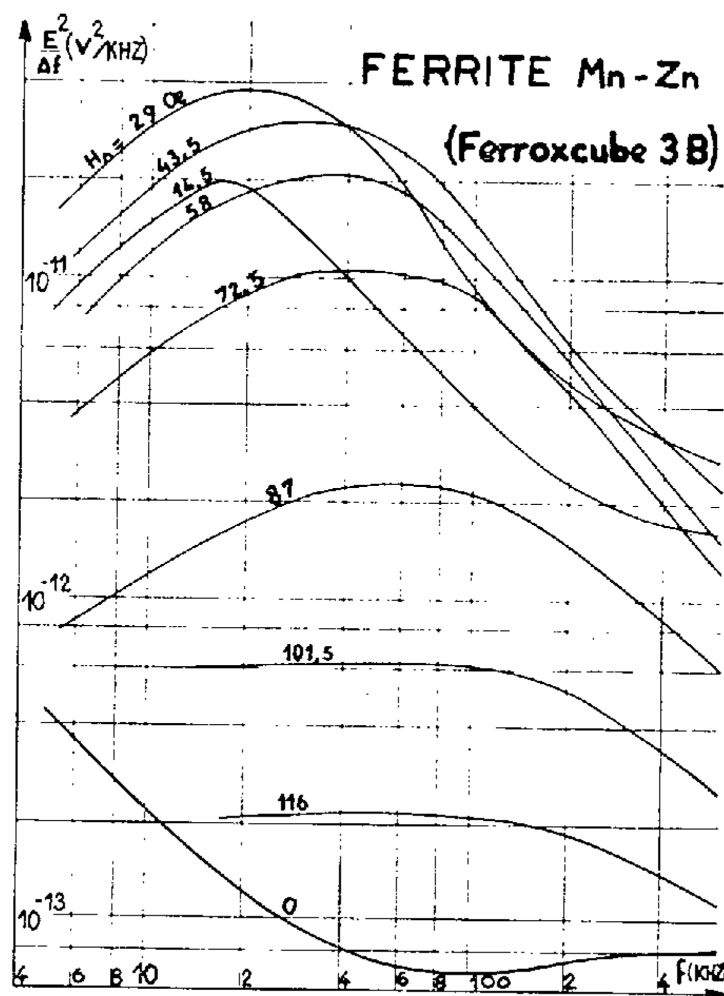



Fig. 3.

comme si $k$ est une fonction $k(f)$ décroissante de $f$. En alternatif et pour chaque empilement, il y a tout lieu de penser que $\theta$ ou $k(f)$ restent les mêmes pour chaque point du cycle limite. Il y a affaiblissement relatif en fréquence semblable pour chaque empilement et réduction des ordonnées due à l'augmentation de N. En rotationnel. $\theta$ pourrait être croissant avec $\mathcal{J}$ et favoriser d'autant plus les fréquences élevées. On peut supposer que le phénomène de déplacement de la répartition en fréquence des spectres est une manifestation des effets de traînage et de courants de Foucault microscopiques ([3]), ([4]).

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) R. S. Tebble et V. L. Newhouse, *Proc. Phys. Soc.*, 63 B, 1953, p. 633.

([2]) G. Biorci et D. Pescetti, *J. A. P.*, 28, n° 7, 1957, p. 777.

([3]) C. Guillauld, *J. Phys. Rad.*, mars 1951, p. 498.

([4]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 12, mars 1951, p. 339.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectromètre à haute résolution pour l'infrarouge lointain* (20-180 μ). Note (*) de M. **Vincenzo Lorenzelli**, présentée par M. Jean Lecomte.

Description d'un spectromètre à réseau à haute résolution, particulièrement adapté à l'étude des gaz dans l'infrarouge lointain. Présentation des spectres de la vapeur d'eau atmosphérique, obtenus sans desséchement préalable. Différents types de filtres utilisés pour éliminer les radiations de petite longueur d'onde et pour la séparation des ordres.

Nous avons réalisé un spectromètre à grande luminosité, particulièrement adapté pour travailler dans l'infrarouge lointain. A l'aide de deux réseaux échelette (14 et 8 traits/mm), de dimensions assez importantes (13 × 18 cm et 16 × 22 cm, respectivement) et dont l'angle de miroitement des facettes est voisin de 26°, notre appareil peut être actuellement utilisé pour étudier la région entre 20 et 180 μ environ.

La figure 1 représente le schéma du spectromètre. En S se trouve la source (lampe à vapeur de mercure à haute pression, dans une enveloppe de quartz); $M_1$, $M_3$ et $M_6$ sont des miroirs plans; $M_2$, $M_4$, $M_5$ et $M_7$ des miroirs sphériques, dont le dernier donne, sur le récepteur D, une image de la fente de sortie, réduite dans un rapport de 2. La détection s'opère avec un récepteur pneumatique de Golay D, à cible étendue ($\varnothing = 3$ mm) et à fenêtre en diamant : il permet l'admission d'un faisceau, dont l'ouverture peut atteindre 60°.

Le montage optique du monochromateur est du type Czerny-Turner, qui présente les avantages d'être simple, compact et relativement libre d'aberrations. Nous avons envisagé plusieurs réflexions planes pour pouvoir introduire, si on le désire, des filtres par réflexion (miroirs dépolis, réseaux échelette utilisés dans l'ordre zéro, lames cristallines à rayons restants) ou étudier la réflexion des cristaux. Le flux qui sort de l'appa-

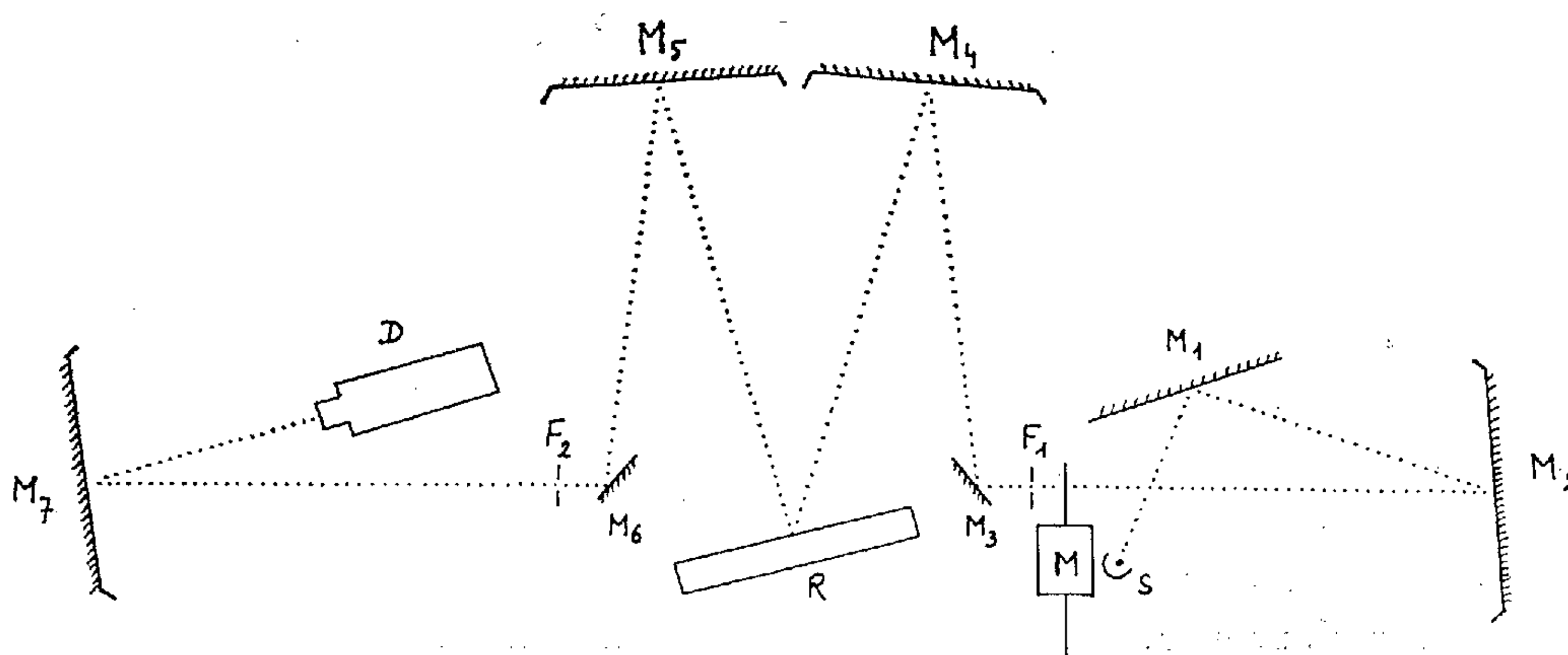



Fig. 1.

reil, grâce à sa grande ouverture, est tel qu'on peut obtenir un rapport signal/bruit assez élevé et des élongations importantes du potentiomètre enregistreur, même sans effectuer le desséchement de l'air, malgré la longueur du chemin optique (300 cm).

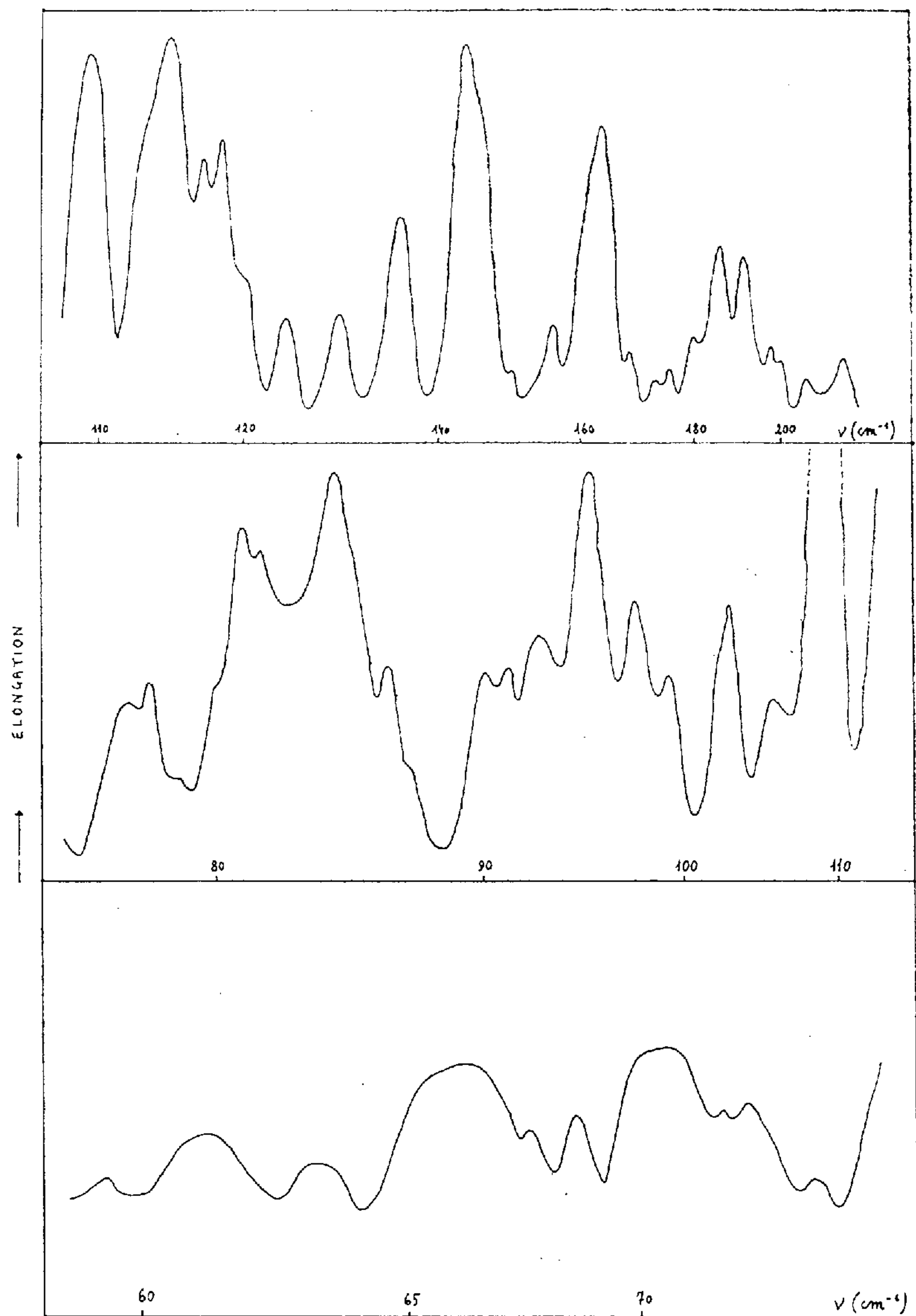


Fig. 2.

La figure 2 montre les spectres de la vapeur d'eau atmosphérique, obtenus utilisant le réseau à 8 traits/mm dans le premier ordre, à savoir entre 50 et 180 μ environ. Dans ces conditions, notre spectromètre travaille avec une surpuissance de l'ordre de 10. Lorsque le caisson étanche, destiné à contenir l'ensemble du spectromètre, sera achevé, et nous permettra d'éliminer la vapeur d'eau dans le chemin optique, une réduction de la

largeur des fentes devrait nous faire atteindre un pouvoir de résolution sensiblement meilleur, correspondant à une résolution de quelques dixièmes de nombres d'ondes dans la région indiquée.

L'élimination de la lumière parasite se fait utilisant plusieurs filtres par transmission et réflexion :

une lame de quartz, de 0,5 mm d'épaisseur, recouverte de noir de fumée;

un réseau échelette, utilisé dans l'ordre zéro, à la place du miroir plan $M_1$;

un miroir plan dépoli, à la place du miroir $M_3$. Les grains de l'émeri ont été choisis de telles dimensions que seules sont réfléchies les radiations de longueur d'onde plus grande que la limite inférieure d'utilisation de nos réseaux ($\sim$ 20 μ).

Le quartz noirci est remplacé par du polythène noirci pour l'étude de la région entre 20 et 50 μ. Plusieurs contrôles nous ont confirmé que les filtres choisis sont suffisants pour obtenir des radiations infrarouges de grande longueur d'onde, sans contamination par un rayonnement de faible longueur d'onde, dans la limite du bruit de fond. En plus, la réflexion sélective sur une lame de chlorure de thallium, remplaçant le miroir plan $M_6$, nous permet de réduire, à des proportions pas trop gênantes (5-10 %), le deuxième ordre, qui se superpose au premier entre 80 et 160 μ.

Le spectromètre, grâce à sa résolution assez élevée, compte tenu de la région spectrale étudiée, est destiné à l'étude des substances à l'état gazeux : on peut introduire sur le chemin optique une cuve de 12,5 cm de longueur, traversée deux fois par le faisceau. Mais nos travaux récents [1] nous ont amené à reconnaître la nécessité de disposer, dans quelques cas, même pour l'étude des substances à l'état cristallin, d'un appareil à haute résolution. On pourra ainsi résoudre, dans les vibrations fondamentales de basse fréquence, la structure due aux couplages et aux cessations de dégénérescence induites par l'état cristallin, et obtenir quelques données supplémentaires pour distinguer, dans les spectres d'absorption, les bandes correspondant aux vibrations internes de celles qui proviennent des oscillations de translation et de rotation des molécules dans la maille.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) V. Lorenzelli et P. Delorme, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2908; *Rend. Accad. Lincei*, 31, 1961, (sous presse).

(*Département infrarouge,*
*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de la surfusion des gouttelettes de gallium.* Note de MM. **Louis Bosio** et **André Defrain**, présentée par M. Jean Wyart.

En utilisant des dispersions de gallium dans une solution alcoolique d'oléate de sodium, on établit que la cristallisation spontanée du métal s'effectue à partir de — 70°C. On montre que la relation qui existe entre la température à laquelle le liquide a été porté au-dessus du point de fusion et celle où la cristallisation s'amorce, est due à un produit d'oxydation du gallium.

L'étude expérimentale de la cristallisation du gallium montre que la grandeur de la surfusion dépend de la température $T^+$ à laquelle le liquide a été maintenu au-dessus du point de fusion $T_f = 29{,}78°C$. Soient $\Delta T^+$ la différence entre $T^+$ et $T_f$, $\Delta T^-$ l'écart entre $T_f$ et la température $T^-$ à laquelle cesse la surfusion; pour des masses relativement grandes, supérieures au gramme, chauffées à l'air, la relation $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$ est linéaire pour les valeurs de $\Delta T^+$ comprises entre 0 et 40°C. Pour des valeurs de $\Delta T^+$ supérieures à 40°C, $\Delta T^-$ reste constant et sensiblement égal à 45°C. Lorsque le métal est fondu dans une solution diluée d'acide chlorhydrique, la relation de proportionnalité entre $\Delta T^+$ et $\Delta T^-$ se conserve jusqu'à $\Delta T^+ \simeq 20°C$, et la surfusion maximale atteinte est voisine de $\Delta T^- = 73°C$ (1). Le traitement préalable à l'acide chlorhydrique a pour effet de dissoudre les couches superficielles d'oxyde qui entourent la masse métallique; cependant, malgré de nombreux traitements à l'acide chlorhydrique de cette masse de gallium, il est impossible de faire disparaître la relation entre $\Delta T^+$ et $\Delta T^-$ (2).

Considérons une dispersion de gallium obtenue en fondant et en agitant le métal dans une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium portée à un faible $\Delta T^+ = 1{,}07°C$ ($T^+ = 30{,}85°C$); si l'on refroidit l'ensemble de ces gouttelettes d'un diamètre compris entre 100 et 300 μm, on constate, par observation au microscope, qu'à 23°C certaines d'entre elles sont solidifiées. Pour des températures de plus en plus basses, il y a une augmentation du nombre des gouttes qui se solidifient. Afin d'éliminer les impuretés qui provoquent cette germination hétérogène, nous procédons de la façon suivante. Le métal est porté à $T^+ = 30{,}85°C$, émulsionné à cette température, puis refroidi à 23°C. Pour éliminer les gouttelettes solidifiées, nous détruisons l'émulsion par une solution diluée d'acide chlorhydrique; le liquide obtenu contient une suspension de petits cristaux qu'on sépare par décantation. Le liquide résultant est à nouveau porté et émulsionné à $T^+ = 30{,}85°C$ puis refroidi à 0°C; les nouvelles gouttelettes solidifiées sont éliminées par le même processus que celui indiqué précédemment. Il est nécessaire de procéder par phases successives car, lors de la destruction de l'émulsion, la présence d'une grande quantité de cristaux conduit à une

solidification rapide de toute la masse métallique. Une série de séparations a été effectuée en partant d'une masse de 10 g de gallium; la dernière étape de notre expérience correspond au maintien pendant 3 h de l'émulsion à —16°C, puis celle-ci est rompue à 15°C. Nous obtenons finalement une masse de 200 mg qui ne se solidifie qu'aux environs de —16°C alors que le gallium chauffé dans les conditions ordinaires à 30,85°C ne se conserve jamais à l'état surfondu au-dessous de +27°C. La pente de la partie linéaire de la courbe $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$ peut être ainsi considérablement augmentée

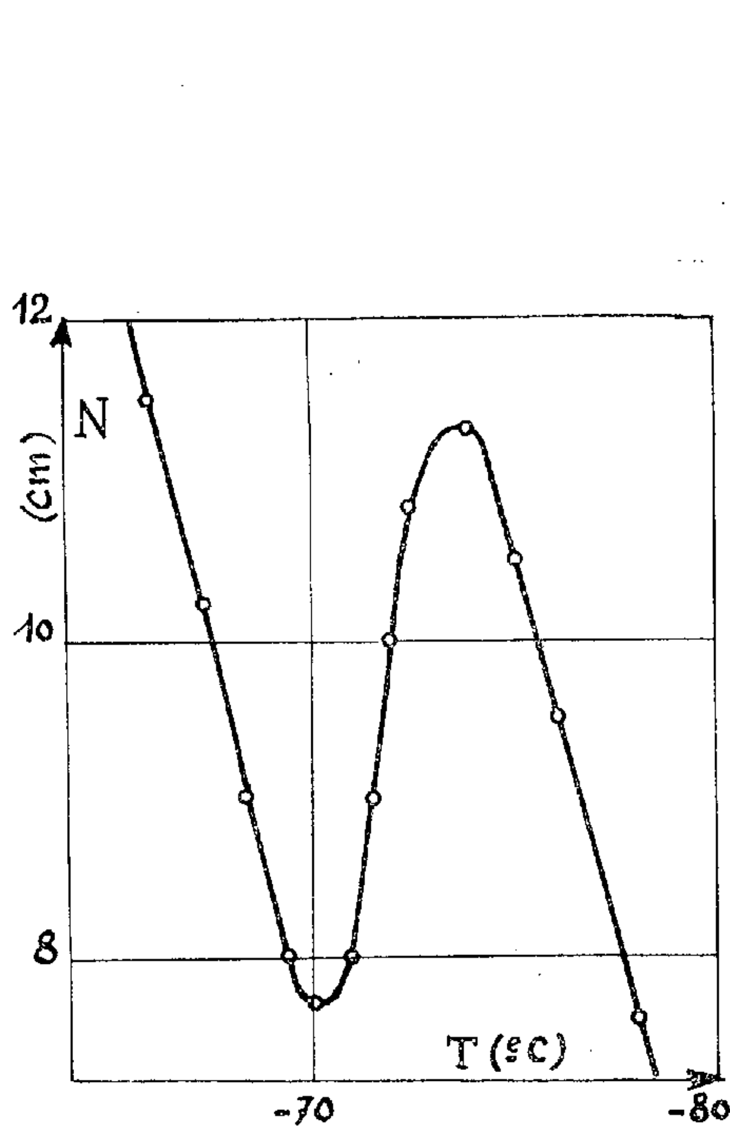


Fig. 1.

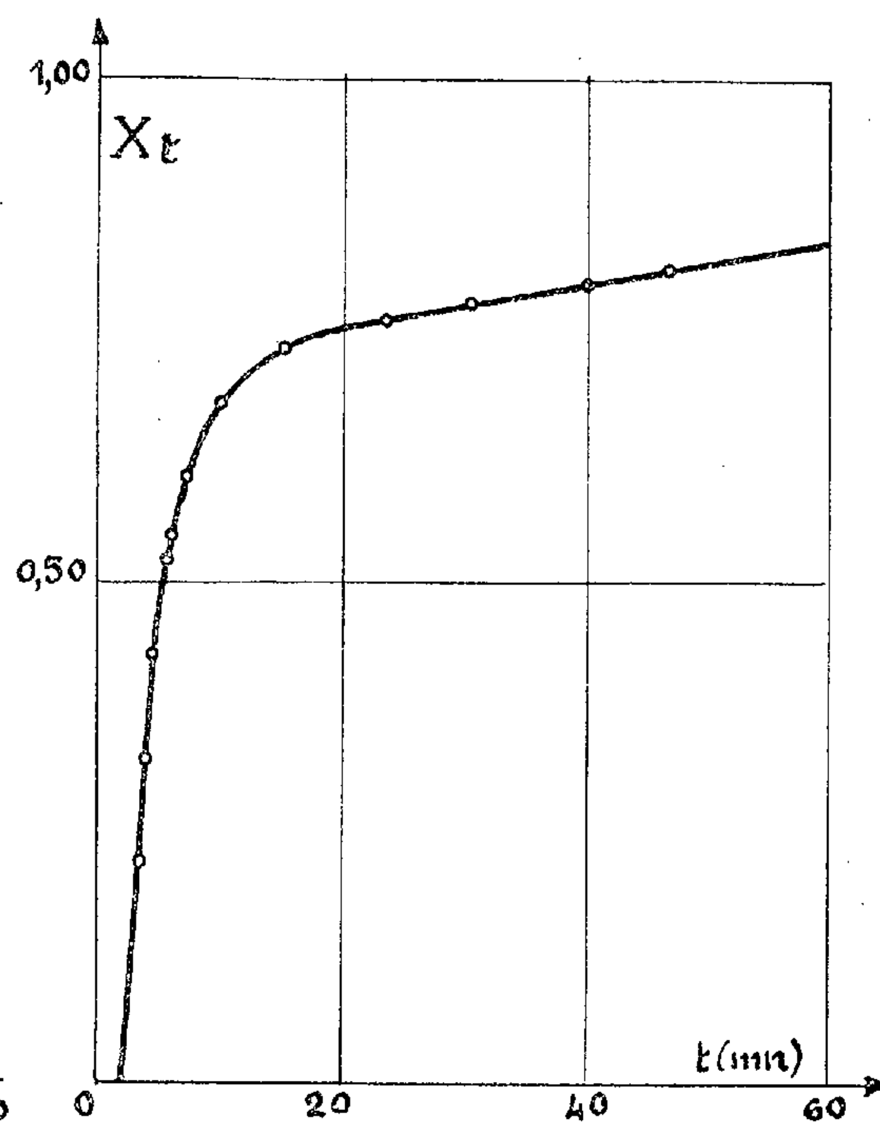


Fig. 2.

si l'on multiplie les séparations successives jusque vers —70°C. En effet, c'est au voisinage de cette température qu'a lieu la cristallisation spontanée des gouttelettes de gallium entourées d'oléate de sodium.

Pour déterminer cette température de cristallisation spontanée, l'expérience est conduite de la façon suivante. Une masse de 3 g de gallium est chauffée à 100°C afin de se trouver bien au-delà de l'intervalle de température où $T^-$ dépend de $T^+$; l'échantillon émulsionné à 50°C est placé dans le réservoir d'un dilatomètre. Ce dernier est plongé dans une enceinte qu'on refroidit à une vitesse de 0,3°C/mn. Le niveau dilatométrique est repéré d'une manière continue, à l'aide d'un enregistreur à cellule photoélectrique, monté en suiveur d'ombre. Par suite de l'accroissement de volume du gallium à la solidification la variation du niveau dilatométrique N indique l'instant où débute la cristallisation. On voit sur la figure 1 que celle-ci commence vers —70°C et se termine à —74°C. On peut en outre plonger le dilatomètre dans une enceinte maintenue à température

constante et étudier la fraction des gouttes solidifiées en fonction du temps : soient $h_i$ la hauteur dilatométrique initiale lorsque toutes les gouttes sont liquides, $h_t$ la hauteur au temps $t$ et $\Delta h$ la variation totale du niveau dilatométrique lors de la solidification complète des gouttelettes ; la fraction de l'échantillon, solidifiée au temps $t$, est $X_t = (h_t - h_i)/\Delta h$. Sur la figure 2 nous avons indiqué la variation $X_t$ en fonction du temps pour la température de —73, 72°C.

Dans nos expériences, le gallium utilisé est de très haute pureté ([3]). La différence entre nos résultats et ceux indiqués dans la littérature où la cristallisation s'effectue entre —40 et —52°C ([4]), peut s'expliquer par la présence d'impuretés. En effet l'addition de 0,16 % de plomb à notre échantillon de gallium provoque, dans les mêmes conditions opératoires, une cristallisation des gouttelettes entre —44 et —50°C.

Nous avons vu que la pente de la partie linéaire de la relation $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$ pouvait être considérablement augmentée par l'élimination successive des germes qui apparaissent. Mais un fait intéressant est qu'il ne s'agit pas ici d'une substance étrangère au gallium mais d'un composé provenant du métal lui-même. En effet nous avons indiqué plus haut le processus suivi pour éliminer les gouttelettes solidifiées au-dessus de —16°C. Une partie de la masse de gallium liquide qui en résulte a été divisée en une dizaine de gouttes. Ces gouttes sont solidifiées vers —16°C, puis elles sont fondues et portées à $T^+ = 30{,}85$°C. Puisqu'elles ont été débarrassées des parties qui provoquent la germination hétérogène elles devraient rester à l'état liquide en surfusion jusqu'à —16°C, or par refroidissement elles se solidifient toutes à $27{,}7 \pm 0{,}3$°C. Il faut en déduire que le passage par l'état solide fait apparaître la substance qui provoque la germination hétérogène. On ne peut expliquer ce phénomène que par la présence dans le métal, d'une dispersion d'un produit d'oxydation du gallium qui s'active par contact avec le métal solide. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse de D. Turnbull ([5]) qui suppose que des germes de métal solide sont retenus dans des cavités qui garnissent la surface des impuretés ; dans notre cas, l'impureté serait un oxyde de gallium.

(1) A. Defrain, *Thèse d'État*, 1960, Édition *Métaux*.

(2) L. Bosio, A. Defrain, M. Erny, Mlle S. Lignel et I. Epelboin, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 58, n° 1, 1961, p. 43.

(3) Il est dû à M. P. de la Bretèque, de la Société française pour l'Industrie de l'Aluminium.

(4) D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 198.

(5) D. Turnbull, *T.A.I.M.M.E.*, 188, 1950, p. 1144.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Guérison par écrouissage des défauts créés dans le fer par irradiation.* Note (*) de MM. **René Conte**, **Bernard Dreyfus** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

Des torsions répétées à l'ambiante produisent au point de vue du module apparent, du durcissement et du frottement interne, une guérison partielle des défauts créés dans un poil monocristallin de fer par une irradiation neutronique.

Dans une Note précédente, nous avons présenté le résumé d'une étude des propriétés mécaniques en torsion de monocristaux de fer obtenus sous forme de poils ([1]). Les cycles couple-torsion tracés à diverses températures ont mis en évidence un module de rigidité $\mu$ (tableau I) nettement plus faible que pour le fer massif (11 800 kg/mm$^2$ dans la direction [100]). $\mu$ n'est connu, à la suite de l'incertitude sur la section, qu'à quelques dizaines de pour-cent près; mais, pour un poil déterminé, on peut avec précision, indiquer qu'il ne dépend ni de la température, entre 300 et 20°K, ni de l'écrouissage. Le rapport de la tension critique $\sigma_c$ à $\mu$ est, à l'ambiante, de l'ordre de $10^{-3}$ lors d'une première torsion, mais augmente au cours d'un écrouissage et croît également quand la température décroît.

Nous avons également étudié le frottement interne de ces poils en oscillations libres de torsion : il dépend de l'amplitude, croît immédiatement après un écrouissage, puis décroît avec le temps, c'est-à-dire présente l'effet Köster. Ces résultats sont en accord avec le modèle proposé par Granato et Lücke ([2]) : on en déduit qu'il y a une impureté ou défaut tous les 350 atomes sur les lignes de dislocations; l'effet Köster traduit la diffusion de nuages de défauts ou impuretés libres après un écrouissage ([3]), ([4]).

Afin de préciser le rôle des défauts nous avons irradié à 77°K des poils avec $10^{18}$ neutrons rapides par centimètre carré; on peut estimer à $10^{-4}$ la proportion des défauts créés; beaucoup s'éliminent à l'ambiante ([5]), ([6]).

On ne retrouve plus après un cycle décrit en torsion la même valeur du couple : il y a cette fois non plus durcissement mais adoucissement, c'est-à-dire que les paliers de saturation successifs sont *au-dessous* de la branche de première torsion. Pour les trois échantillons examinés (tableau II), le module $\mu$, toujours connu avec imprécision, a subi une augmentation substantielle. La mesure de la période des oscillations confirme d'ailleurs ce résultat; $\mu$ est devenu de l'ordre de grandeur observé pour le fer massif. Le rapport $\sigma_c/\mu$ également, est devenu beaucoup plus élevé : il y a eu durcissement prononcé. A 20°K, $\sigma_c$ est plus grand mais l'accroissement est moins important que pour le poil vierge. Nous avons fait subir au poil des cycles d'amplitudes décroissantes au cours desquels la déformation locale maximale atteignait $8.10^{-3}$ (contraintes de l'ordre de 100 kg/mm$^2$). *Au bout d'une trentaine de cycles (figure), $\mu$ avait déjà diminué de 35 %*

et $\sigma_c$ avait été réduit de 70 %. Si l'on poursuit l'écrouissage, il semble que $\mu$ ne décroisse plus d'une manière notable, mais on observe le processus normal de durcissement déjà signalé.

TABLEAU I.

*Valeurs correspondant à une première torsion.*

| Diamètre (±10%) Microns. | $\mu$ (kg/mm²) (±40%). | $\frac{\sigma_c}{\mu}$ (±10%). |
|---|---|---|
| 50 | $2,5.10^3$ | $10^{-3}$ |
| 30 | 3,2 » | » |
| 40 | 2 » | $0,8.10^{-3}$ |
| 30 | 3,7 » | 0,8 » |
| | 3,5 » | 1,2 » |

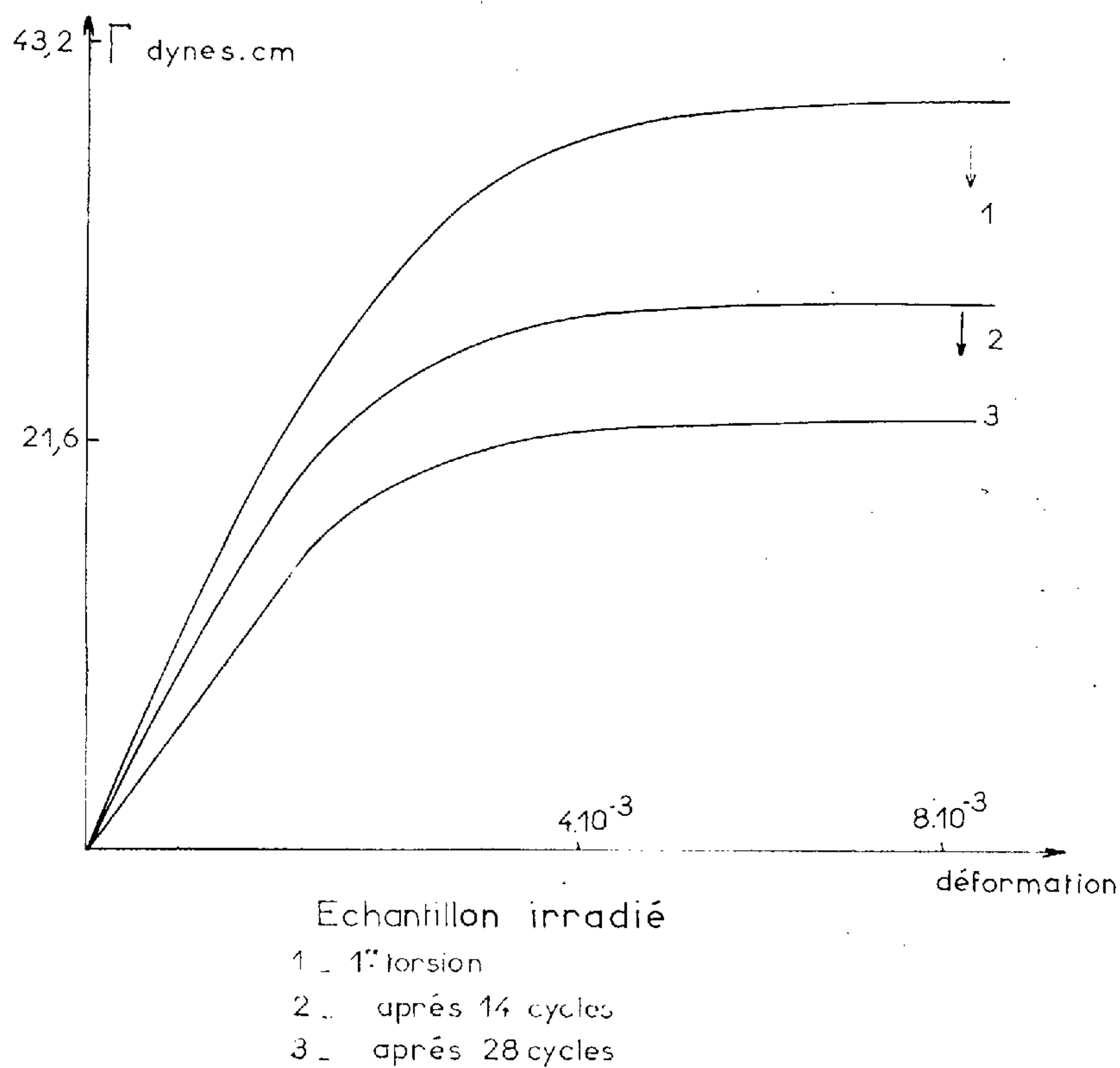
TABLEAU II.

*Valeurs correspondant au premier cycle après irradiation.*

| Diamètre (±10%) ($\mu$). | $\mu$ (kg/mm²) (±40%). | $\frac{\sigma_c}{\mu}$ (±10%). |
|---|---|---|
| 40 | $11,5.10^3$ | $7.10^{-3}$ |
| 24 | 15 » | 4 » |
| 32 | 16 » | 3 » |

Le frottement interne dans les échantillons irradiés, obéit aux mêmes lois générales que pour l'échantillon vierge, mais a des valeurs plus faibles, varie moins vite avec l'amplitude, et ne présente pas l'effet Köster. Là aussi les déformations répétées rétablissent en grande partie les propriétés de l'échantillon vierge.

Un recuit de quelques heures à 225°C sous hydrogène d'un poil irradié réduit $\mu$ dans les mêmes proportions et a, d'une façon générale, les mêmes conséquences que l'écrouissage.




Echantillon irradié
1 _ 1ʳᵉ torsion
2 _ après 14 cycles
3 _ après 28 cycles

Parmi ces phénomènes, le plus frappant nous a paru être la variation et les valeurs anormales de $\mu$; Eshelby ([7]), Mott ([8]) et Nabarro ([9]) avaient déjà montré qu'un abaissement du module peut être dû au mouvement réversible d'arcs de dislocations entre des points d'ancrage, mouvement qui *simule une déformation élastique*. Les défauts additionnels introduits par l'irradiation, gênent ces mouvements en augmentant le nombre de points d'ancrage (multiplié par 3 d'après les mesures de frottement interne); $\mu$ se rapproche alors de sa valeur normale. L'effet des défauts dus à l'irradiation n'est évidemment pas exactement le même que celui des défauts pré-existants dans les poils : $\sigma_c$ est accru mais n'obéit pas aux mêmes lois de variation en fonction de la température que dans le poil vierge; si l'effet Köster disparaît c'est que la grande densité de défauts enlève beaucoup de son sens à la notion de nuage réduit de défauts, habituellement utilisée pour l'interprétation de cet effet.

La restauration subie dans l'écrouissage pour l'ensemble de ces trois phénomènes s'explique en admettant que les contraintes importantes produites dans les cycles répétés en arrachant les dislocations de certains de leurs points fixes, entraînent un véritable balayage des défauts que constituent les points d'ancrage, permettant leur annihilation, leur coalescence ou leur élimination en surface.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) R. Conte, B. Dreyfus et L. Weil, *Comptes, rendus* 250, 1960, p. 337.
([2]) A. Granato et K. Luke, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 585; 27, 1956, p. 789.
([3]) A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, A 62, 1949, p. 49.
([4]) B. S. Lement et M. Cohen, *Act. Metal*, 4, 1956, p. 469.
([5]) G. J. Dienes et G. H. Vineyard, *Radiation effects in solids*, Interscience Publishers Ltd, London, 1957.
([6]) C. Cassayre, D. Dautreppe et J. Paulevé, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 370.
([7]) J. D. Eshelby, *Phil. Mag.* 40, 1949, p. 503.
([8]) N. F. Mott, *Phil. Mag.* 43, 1952, p. 1151.
([9]) F. R. N. Nabarro, *Adv., Physics*, 1, 1952, p. 271.

(*Laboratoire de Basses Températures, C. N. R. S., Institut Fourier, Université de Grenoble* et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Spectroscopie de l'ion ferreux dans le chlorure ferreux par diffusion inélastique des neutrons.* Note (*) de MM. **Serge Hautecler, Jovan Konstantinović, Daniel Cribier** et **Bernard Jacrot**, présentée par M. Francis Perrin.

On a mesuré, par diffusion inélastique des neutrons froids, la décomposition du niveau fondamental de $Fe^{2+}$ dans $FeCl_2$. On trouve une transition de $165 \pm 20\ cm^{-1}$, ce qui confirme le schéma de J. Kanamori.

Récemment, S. Odiot et D. Saint-James (1) ont montré que la diffusion inélastique des neutrons thermiques peut être utilisée pour la mesure de l'énergie séparant les sous-niveaux du niveau fondamental $\mathcal{J}$ de l'ion magnétique dans les oxydes de terre rare (2), (3). La même technique peut également servir pour l'étude des composés contenant un ion du groupe du fer. Dans ce groupe de substances, nous avons choisi $FeCl_2$ pour lequel J. Kanamori (4) a suggéré le schéma de niveaux de la figure 1. La décomposition de l'état fondamental de l'ion ferreux, $^5D$, en deux niveaux très largement espacés, résulte de l'action de la composante cubique du champ cristallin. Le triplet orbital $\Gamma_5$ est à son tour décomposé en un doublet et un singulet par une composante rhomboédrique du champ cristallin. Finalement, l'intervention du couplage spin-orbite substitue au doublet orbital fondamental [dont la dégénérescence est $2 \times (S + 1) = 10$] une série de cinq doublets équidistants. La valeur de la constante de couplage $\lambda$ ($-100\ cm^{-1}$ pour l'ion libre) conduit à une distance $\Delta$ entre les doublets comprise entre 100 et $200\ cm^{-1}$. D. Saint-James (5), utilisant les fonctions d'onde de Watson, a trouvé une distance de l'ordre de $30\,000\ cm^{-1}$ entre les multiplets $\Gamma_5$ et $\Gamma_3$ et une distance de l'ordre de $500\ cm^{-1}$ entre le doublet orbital fondamental et le singulet. Ses calculs ont encore révélé que seules les transitions entre deux niveaux successifs ont une section efficace de diffusion inélastique appréciable.

Nous avons utilisé un spectromètre à temps de vol avec des neutrons incidents d'une longueur d'onde moyenne de 4,27 Å. Les échantillons, préparés par synthèse par M. Legrand, ont été contrôlés par des spectres de diffraction de neutrons. On observe les neutrons diffusés sous un angle $\theta = 30°$, angle pour lequel il n'y a pas de diffusion cohérente. La longueur de la base de vol après échantillon est de 382 cm.

La figure 2 A montre le spectre des neutrons diffusés par $FeCl_2$ à température ordinaire. On y voit une raie élastique très intense, résultant de la superposition de la diffusion nucléaire incohérente et de la diffusion élastique magnétique, mais surtout une distribution inélastique très large présentant plusieurs renflements de part et d'autre d'un maximum $c$ situé à 1,76 Å. Malheureusement l'origine de cette distribution inélastique est double : magnétique et nucléaire. Pour obtenir une idée de l'allure du spectre

inélastique dû aux phonons, nous avons pris, dans les mêmes conditions, un spectre de $ZnCl_2$, substance de même structure cristalline que $FeCl_2$ et de propriétés nucléaires pas trop différentes. Ce spectre, représenté à la

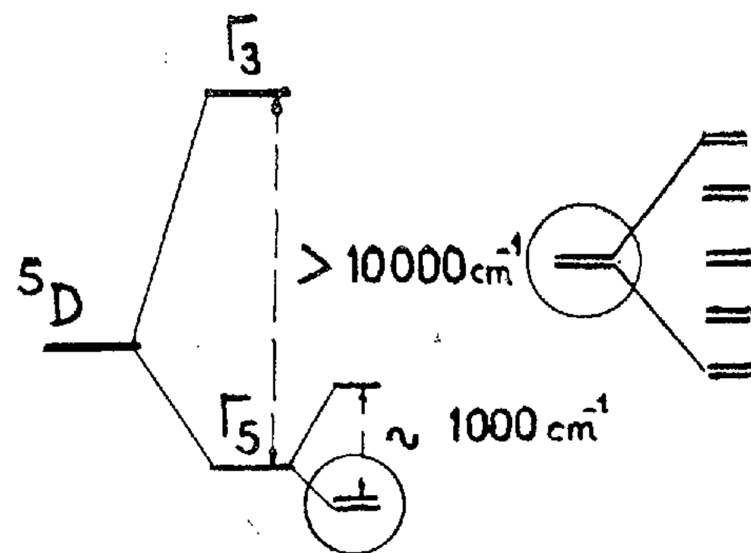



Fig. 1. — Schéma de J. Kanamori.

figure 2 B, comprend principalement deux raies *a* et *b* se détachant sur un fond assez plat. La comparaison des deux courbes de la figure 2 permet d'attribuer, avec confiance, une origine magnétique à la raie *c* car, d'une part, la distribution inélastique d'origine nucléaire de $ZnCl_2$ présente un

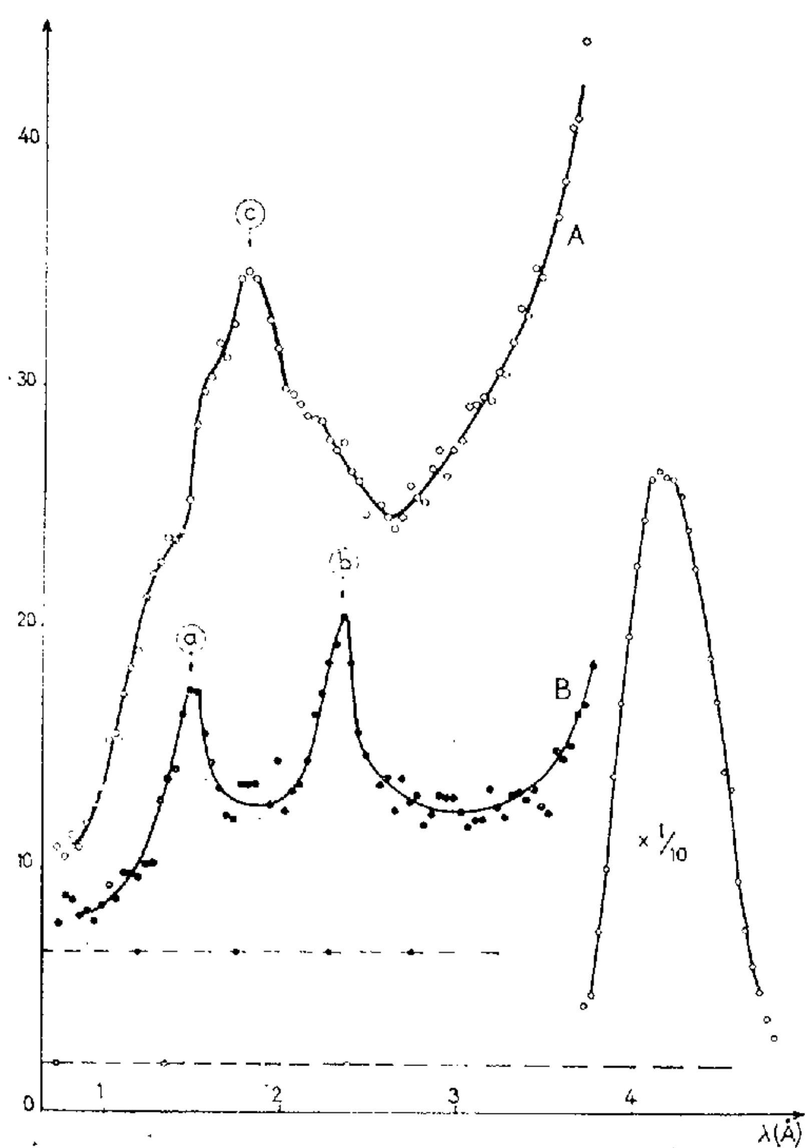



Fig. 2.

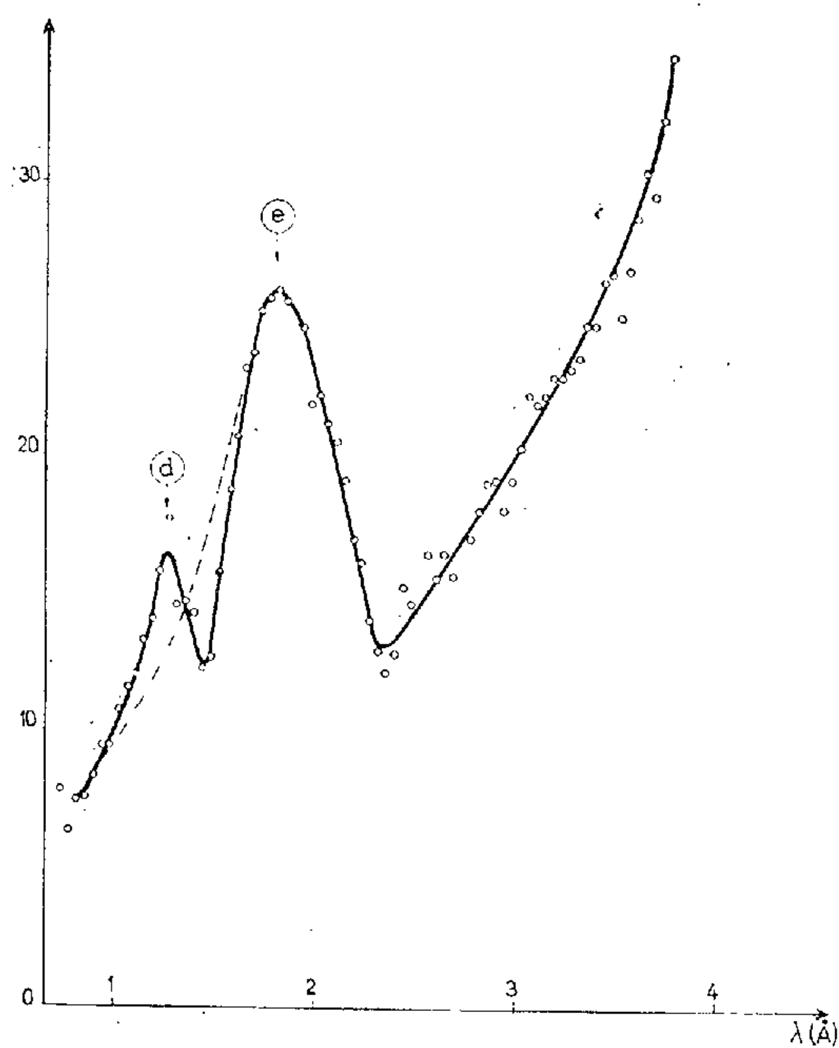



Fig. 3.

Fig. 2. — A. Spectre des neutrons diffusés par $FeCl_2$.
B. Spectre des neutrons diffusés par $ZnCl_2$ (spectre normalisé).
Les bruits de fond correspondant aux deux spectres sont indiqués par les droites horizontales en trait discontinu.

Fig. 3. — Spectre de neutrons diffusés magnétiquement par $FeCl_2$.

fond plat dans ce domaine et, d'autre part, elle est beaucoup plus intense que les raies nucléaires *a* et *b* (les calculs de D. Saint-James ont mis ce fait en évidence).

Pour obtenir la distribution inélastique d'origine magnétique, on peut soustraire, du spectre diffusé par $FeCl_2$, le spectre diffusé par $ZnCl_2$ multiplié par un certain facteur de normalisation [6] pour tenir compte du pouvoir diffusant nucléaire différent pour les deux échantillons. La figure 3 montre le résultat obtenu.

Nous trouvons, compte tenu d'une transformation du spectre de temps de vol en spectre d'énergie et du facteur $k'/k$ intervenant dans la section efficace, que les niveaux sont distants de $165 \pm 20\ \text{cm}^{-1}$; cette incertitude provient principalement des approximations faites en effectuant les corrections d'efficacité du détecteur et du facteur de Boltzmann.

La mise en évidence, par l'expérience, d'une seule raie magnétique importante correspondant à une transition d'environ $165\ \text{cm}^{-1}$, confirme le schéma proposé et les calculs de sections efficaces. Bien qu'il y ait d'autres explications possibles, nous pensons que la raie *d* de la figure 3 n'est pas d'origine magnétique, mais qu'elle trouve son origine dans le procédé de soustraction des deux spectres. Elle pourrait disparaître et faire place à la courbe en pointillé si la raie nucléaire de $FeCl_2$ correspondant à la raie *a* de $ZnCl_2$ se trouve déplacée vers les grandes énergies. Des expériences seront faites pour vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) S. ODIOT et D. SAINT-JAMES, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1960, p. 117.

(2) D. CRIBIER et B. JACROT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2871.

(3) B. N. BROCKHOUSE, L. N. BECKA, K. R. RAO et A. D. B. WOODS, *Int. Conf. on Magnetism and Cryst.*, Kyoto, septembre 1961.

(4) J. KANAMORI, *Progr. Theor. Phys.*, 20, 1958, p. 890.

(5) D. SAINT-JAMES, *Thèse*, Paris, 1962 (sous presse). *Voir* également Y. YAMADA, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 429.

(6) En fait le spectre 2 B n'est pas le spectre mesuré, mais le spectre normalisé.

*(Centre d'Études nucléaires de Saclay.)*

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Réaction* $^{28}Si(n, \alpha)^{25}Mg$ *à* 14,6 MeV. Note (*)
de MM. **Georges Ambrosino**, **Daniel Blanc**, **Francis Cambou**, Mme **Danielle Devillers**, MM. **Henri Reme** et **Gilbert Vedrenne**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La réaction $^{28}Si(n, \alpha)\ ^{25}Mg$ pour des neutrons de 14,6 MeV a été mise en évidence en utilisant une jonction *n-p*. Les pics $\alpha$ obtenus correspondent aux différents niveaux de 25 Mg et sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Une jonction *n-p* au silicium naturel (20 mm²), est placée dans le flux de neutrons créés par la réaction (D-T) dans un accélérateur électrostatique de 150 kV. Les impulsions produites par la jonction sont analysées par un sélecteur d'amplitudes à 100 canaux. Du nombre des particules associées, se déduit la valeur correspondante du flux de neutrons. L'étalonnage préalable en énergies a été fait au moyen des pics $\alpha$ de sources de $^{210}Po$, $^{226}Ra$, $^{233}U$, $^{239}Pu$, $^{241}Am$. Cette méthode (1) permet de vérifier que la réponse est linéaire et d'évaluer l'épaisseur de la fenêtre.

Les particules créées dans le silicium par des neutrons de 14,6 MeV sont de nature et d'énergie différentes. Le tableau I énumère les diverses réactions possibles; n'y figurent pas celles où sont émises des particules d'énergies inférieures à 7 MeV, non identifiables avec l'appareillage utilisé. Nous avons négligé la contribution de $^{29}Si$ et $^{30}Si$; leur abondance est faible et leurs sections efficaces $(n, \alpha)$ et $(n, p)$ sont inférieures à celles de $^{28}Si$. De plus, la réaction $(n, p)$ sur $^{28}Si$ n'est pas observable : avec une tension de polarisation de 50 V, la profondeur de la barrière (40 $\mu$) est petite devant le parcours de protons de 7 MeV. Dans la gamme d'énergies étudiée, le spectre obtenu (*fig.* 1) correspond à $^{28}Si(n, \alpha)$, et comporte les pics $\alpha$ liés aux divers états excités de $^{25}Mg$. L'étalonnage initial fournit l'énergie de ces pics. La valeur expérimentale correspondant à l'état fondamental de $^{25}Mg$ est de 11,63 MeV. Compte tenu de l'épaisseur de la fenêtre (80 keV à 11 MeV), ce résultat est en accord avec la valeur théorique (11,54 MeV); la hauteur d'une impulsion représentant la somme des énergies cinétiques de la particule $\alpha$ et du noyau de recul associé, l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques montre que la

TABLEAU I.

| Isotope | $^{28}Si$. | | $^{29}Si$. | | $^{30}Si$. |
|---|---|---|---|---|---|
| Abondance dans le silicium naturel (%) | 92,27 | | 4,68 | | 3,05 |
| Réactions observables | $(n, p)$ (2) | $(n, \alpha)$ | $(n, p)$ | $(n, \alpha)$ | $(n, \alpha)$ |
| Q (MeV) | —3,85 | —2,66 | —2,98 | —0,036 | —4,21 |
| Section efficace (millibarns). | 350 (3) | 160 420 (4) | 101 ± 30 (5) | - | 46 ± 23 (5) |

réponse de la jonction est linéaire pour des ions lourds. En donnant au pic α correspondant à l'état fondamental de $^{25}Mg$ la valeur théorique de 11,54 MeV on obtient un nouvel étalonnage plus rigoureux, puisque indépendant de l'épaisseur de la fenêtre.

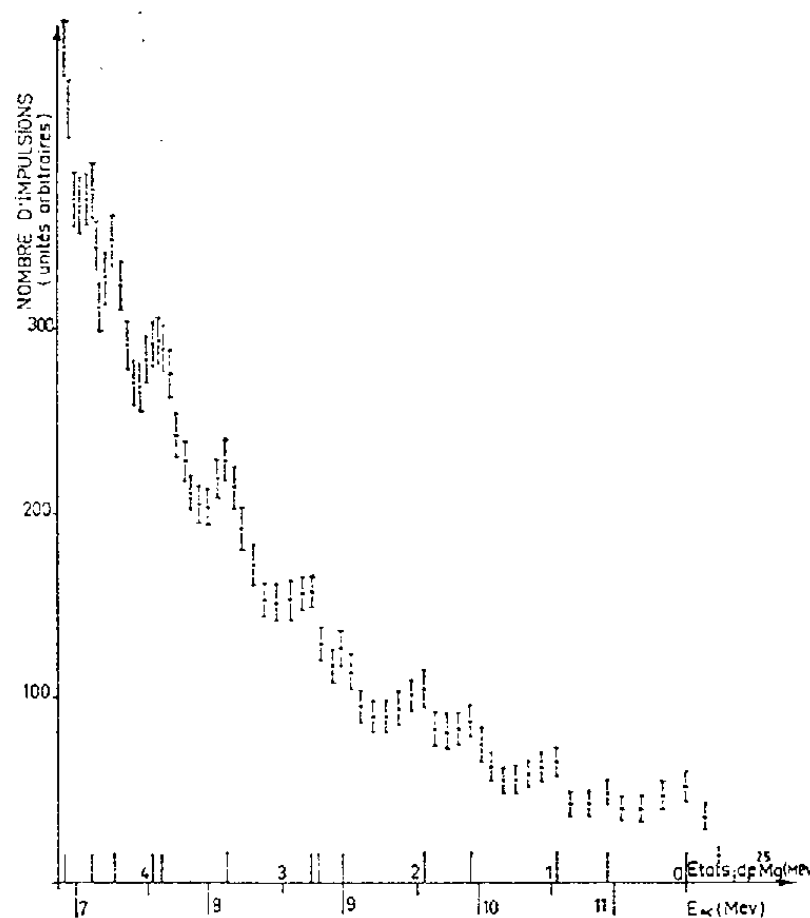



Fig. 1.

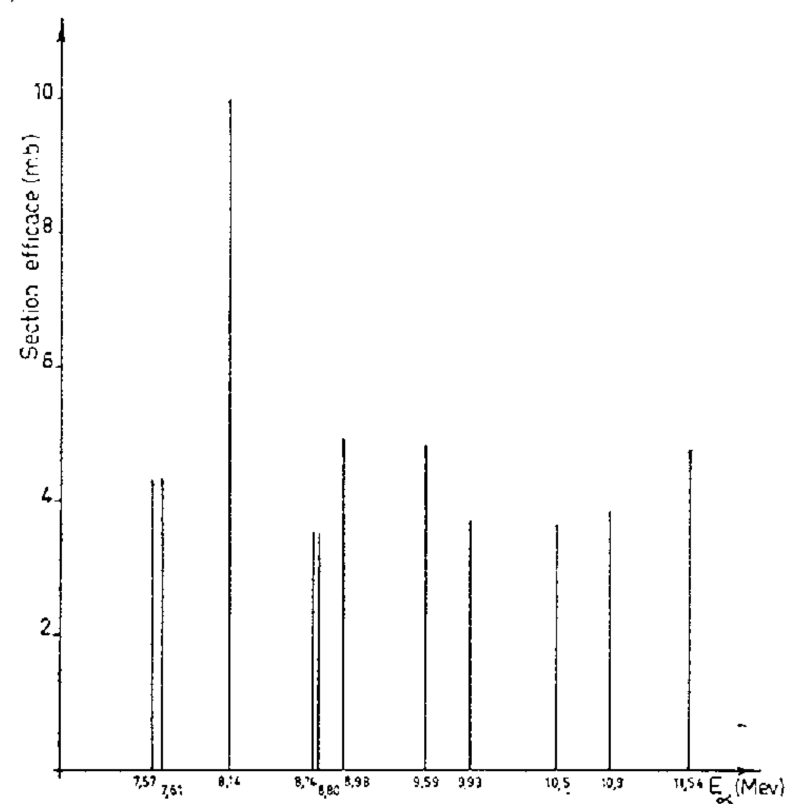



Fig. 2.

La figure présente les résultats obtenus en bombardant la jonction par un flux de $3,15.10^9\ n/cm^2$. Les pics expérimentaux s'accordent très bien avec les valeurs calculées à partir des niveaux excités théoriques de $^{25}Mg$ ([5]) (tableau II). Quand la tension de polarisation décroît, l'importance relative des pics correspondant aux particules α de grande énergie diminue. Ceci permet de déterminer la profondeur utile de la barrière; les valeurs obtenues pour différentes tensions sont compatibles avec celles déduites de la mesure de la capacité de la jonction, pour la même tension.

TABLEAU II.

*Énergies* (MeV) *des particules dans la réaction* $^{28}Si(n, \alpha)$, *entre* 6,92 *et* 11,54 MeV.

| Valeurs théoriques. | Valeurs expérimentales. | Valeurs théoriques. | Valeurs expérimentales. |
|---|---|---|---|
| 11,54 | 11,54 | 8,14 | 0,08 |
| 10,96 | 11,025 | 7,65 } 7,57 } | 7,55 |
| 10,56 | 10,56 | 7,28 | 7,22 |
| 9,93 | 10,00 | 7,12 | 7,11 |
| 9,59 | 9,60 | 6,92 | 6,75 |
| 8,98 | 8,95 | | |
| 8,80 } 8,74 } | 8,725 | | |

Sur la figure 1, les pics sont déformés : il existe d'importants effets de bord (dus aux particules $\alpha$). Un calcul précis de la correction de ces effets nécessite la connaissance de la répartition angulaire des particules $\alpha$ émises et celle de l'épaisseur de la zone de diffusion. A titre indicatif, le calcul a été conduit en supposant une répartition angulaire isotrope et une zone de diffusion de 40 $\mu$. Du spectre corrigé qui en résulte, on déduit la section efficace de la réaction pour les différents états excités de $^{25}$Mg situés entre l'état fondamental et celui de 3,97 MeV. Sur la figure 2, qui donne cette section efficace, les valeurs correspondant aux niveaux de 7,57 et 7,65 MeV ainsi que de 8,74 et 8,80 MeV ont été prises arbitrairement égales, le pouvoir de résolution de la jonction ne permettant pas de les séparer. Pour l'ensemble des niveaux considérés, cette méthode conduit à une section efficace de 51,69 mb.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) M. ÉTIENNE, *Thèse doctorat de spécialité*, Paris, 1961.

(2) L. COLLI, F. CVELBAR, S. MICHELETTI et M. PIGNANELLI, *Il Nuovo Cimento*, 14, 1959, p. 81.

(3) B. D. KERN, W. E. THOMPSON et J. M. FERGUSON, *Nucl. Phys.* 10, 1959, p. 226.

(4) R. E. BULLOCK et R. G. MOORE, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 721.

(5) P. M. ENDT et J. C. KLUYER, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 95.

(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences de Toulouse* et *Institut National des Sciences et Techniques nucléaires.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Méthode permettant de mesurer directement au spectromètre de masse les rapports isotopiques du plomb contenu dans les traces de pechblende sans traitement chimique préalable.* Note (*) de M. **Georges Durand**, transmise par M. Marcel Roubault.

Une méthode permettant l'analyse isotopique directe au spectromètre de masse de quantités de pechblende de l'ordre de quelques centaines de microgrammes a été mise au point. On obtient directement le spectre du plomb radiogénique contenu dans cette pechblende. Le fait que l'analyse porte directement sur le minéral uranifère supprime les pollutions qu'entraînent obligatoirement tous les traitements chimiques. Les seules pollutions possibles restent celles dues au filament de la source du spectromètre.

Au cours d'un travail entrepris au Laboratoire de Spectrométrie de masse du Centre de Recherches radiogéologiques de Nancy dans le cadre de l'étude de la mine des Bois Noirs, la nécessité de faire des analyses isotopiques de plomb radiogénique sur des quantités souvent très faibles de minéraux uranifères est apparue (pechblende et oxydes noirs en particulier). En effet, pour résoudre le problème il avait été nécessaire de séparer les minéraux des divers échantillons en plusieurs fractions. Après prélèvement des quantités nécessaires aux diverses analyses chimiques, il ne restait dans plusieurs cas intéressants que des poids très faibles de minéraux uranifères sur lesquels devaient encore être effectuées les analyses isotopiques de plomb.

Les méthodes généralement employées nécessitent l'extraction du plomb et sa transformation, soit en sulfure, soit en plomb tétraméthyle suivant qu'on travaille avec une source à solides ou avec une source à gaz.

Les teneurs moyennes en plomb des minéraux étudiés et les pertes inévitables au cours de l'extraction et des transformations chimiques interdisaient l'emploi de ces méthodes traditionnelles. Il fallait donc pouvoir mesurer les rapports isotopiques de plomb sans aucun traitement chimique. D'autre part, même si cela était possible, il fallait mettre au point une microméthode car les quantités de matière dont on disposait pour certains échantillons étaient extrêmement faibles (inférieures au milligramme).

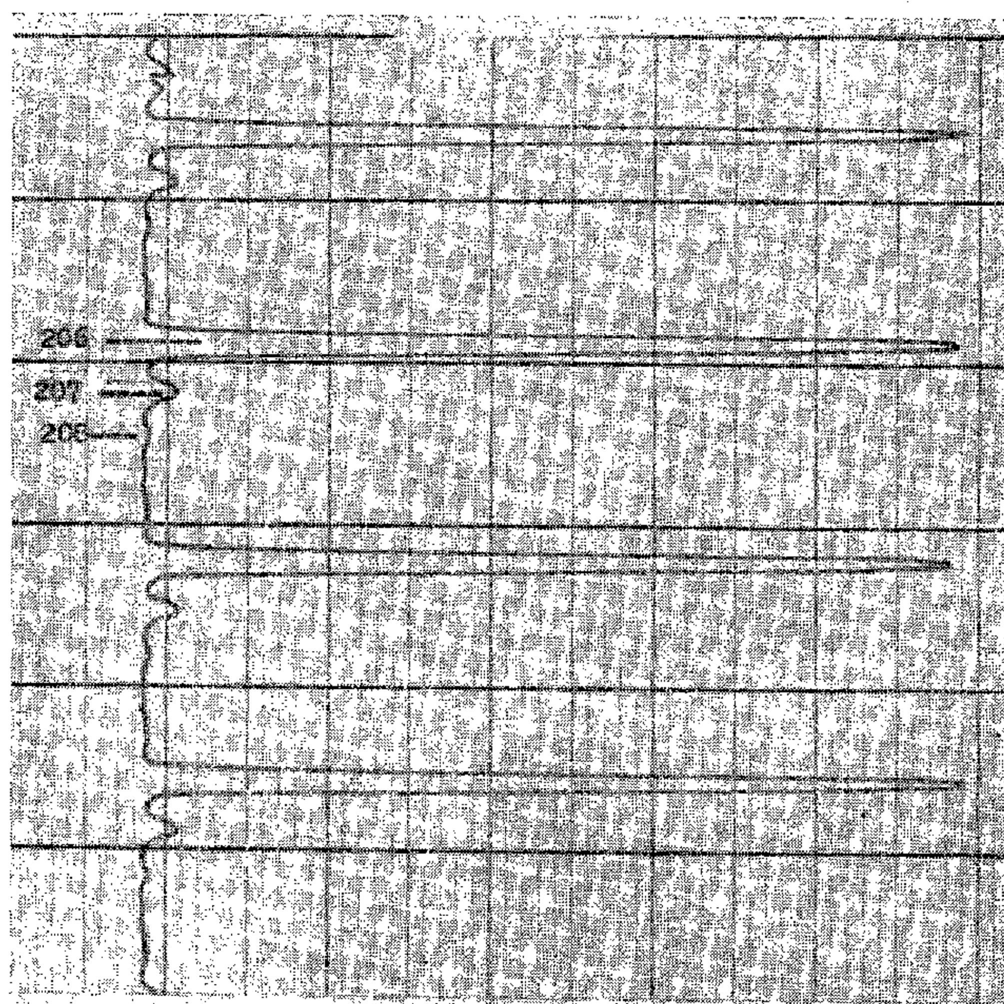
Divers auteurs russes ([1]), ([2]) avaient étudié la possibilité « d'activer » les filaments de tungstène des sources à solides des spectromètres de masse en les traitant par différents types de catalyseurs. Ils préconisaient l'emploi de silicates. Une telle méthode ([2]) (activateur au silicate de zirconium) devait permettre de mesurer de faibles quantités de plomb (quelques microgrammes) sous forme de PbS, $PbSO_4$ ou $Pb(NO_3)_2$. L'auteur ([2]) précisait en outre que ce procédé devrait être applicable directement aux minéraux uranifères.

Des essais ont été entrepris dès le début de 1960 au Laboratoire de Nancy pour mettre au point une méthode d'activation permettant des performances supérieures.

Après de nombreux tâtonnements, le mode de préparation retenu pour l'activateur est le suivant :

— Prendre 1,2 g $Na_2SiO_3$, 5 $H_2O$ dissoudre dans 5 ml $H_2O$ et 1,4 g $Zr(SO_4)_2$ 4 $H_2O$ dissoudre dans 5 ml $H_2O$.

— Mélanger les deux solutions, laisser déposer, décanter, rincer avec 5 ml $H_3PO_4$ à 10 %, puis ajouter 5 ml $H_3PO_4$ à 10 %.




Il faut apporter un soin tout particulier au dépôt de l'activateur et de la pechblende sur le filament et procéder comme suit pour obtenir les meilleurs résultats.

Le filament chauffé électriquement entre 100 et 200°C est recouvert à l'aide d'un fil de platine d'un film d'activateur qu'on laisse sécher lentement. Le filament prend alors une teinte blanchâtre. On dépose ensuite une deuxième couche comprenant cette fois le mélange activateur plus pechblende. Le filament, une fois sec, doit présenter une coloration variant du gris au noir suivant la quantité de pechblende déposée. On a remarqué d'ailleurs qu'un excès de pechblende n'améliore en rien la qualité de l'émission. Le mélange pechblende plus activateur est préparé dans un verre de montre, ou mieux dans un petit creuset de silice. Il faut deux gouttes d'activateur et une fraction de milligramme de pechblende pour préparer le mélange. La quantité finalement utilisée n'est qu'une faible partie de cette préparation.

Si l'on tient compte du pourcentage de plomb radiogénique contenu dans une pechblende, la quantité de plomb effectivement déposée sur le filament est donc de l'ordre du microgramme, ou même de la fraction de microgramme.

Les résultats obtenus par cette méthode sont excellents et j'ai pu mesurer un même échantillon pendant plusieurs heures avec une erreur maximale de ± 1,1 % sur le rapport $^{207}Pb/^{206}Pb$. La portion d'enregistrement ci-jointe montre le spectre obtenu dans l'étude d'une pechblende de Vendée. Les pics 206, 207 et 208 ont été enregistrés dans la même sensibilité de façon à bien faire apparaître l'absence presque totale de plomb commun. On peut voir également la stabilité de l'émission.

*En conclusion*, il est maintenant possible de mesurer les rapports isotopiques du plomb contenu dans une fraction de milligramme de pechblende sans aucun traitement chimique préalable. Les résultats obtenus permettent la détermination du rapport $^{207}Pb/^{206}Pb$ à environ ± 1 % près. Cette précision donne pour une pechblende de 350 MA, par exemple, un âge à ± 20 MA. Rien ne prouve d'ailleurs que ce soit là une limite inférieure.

Tout l'intérêt de cette microméthode réside dans les très faibles quantités de minéral nécessaires. On compte donc l'adapter aux études métallogéniques et arriver à analyser des prélèvements effectués à la fraise de dentiste sur sections polies.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) G. M. Panchenkov, A. P. Akishin et N. N. Vasilev, *Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Fiz. Khim. Sov. Moscou*, 9, 1956, p. 378-385.

(2) S. I. Zykov et N. I. Stupnikova, *Geokhimyia*, 1957, p. 430-434.

(*Centre de Recherches radiogéologiques de Nancy.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Spectrophotomètre pour sources lumineuses pulsées d'intensités très faibles.* Note (*) de MM. **Gérard Pfeffer**, **Hans Lami**, **Gilbert Laustriat** et **André Coche**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit un dispositif permettant d'obtenir, par détermination d'un nombre d'impulsions, le spectre d'une source lumineuse pulsée de très faible intensité.

L'existence d'un courant d'obscurité, relativement élevé, dans les photomultiplicateurs, constitue une limite inférieure de leur sensibilité et exclut leur emploi dans le cas de mesures de très faibles intensités lumineuses. Nous nous proposons de montrer que dans le cas d'une source de lumière pulsée, délivrant une impulsion électrique synchrone, il est possible — si nous sommes en mesure de détecter un seul photoélectron issu de la cathode du photomultiplicateur — de reculer très notablement cette limite, grâce à un circuit de coïncidences.

Soit une source de lumière pulsée de fréquence de répétition $\nu$, délivrant par impulsion $\bar{n}$ photons en moyenne au niveau de la cathode du photomultiplicateur. $P_n$ étant la probabilité pour que $n$ photons atteignent la cathode du photomultiplicateur et $P_{n,x}$ celle d'arracher $x$ photoélectrons à partir de $n$ photons, nous supposons, comme Duquesne et Kaplan [1], que ces probabilités sont respectivement régies par une loi de Poisson et une distribution binomiale, à savoir :

$$P_n = \frac{\bar{n}^n e^{-\bar{n}}}{n!}, \qquad P_{n,x} = \frac{n!}{x!(n-x)!} a^x (1-a)^{(n-x)},$$

$a$ représentant le rendement quantique de la photocathode.

La probabilité pour produire $x$ photoélectrons à partir de $\bar{n}$ photons, s'obtient en faisant le produit des deux distributions précédentes. La probabilité $P_x$ pour avoir $x$ photoélectrons à partir de $\bar{n}$ photons est donc égale à

$$P_x = \sum_{n=x}^{\infty} P_n P_{n,x} = \frac{e^{-\bar{n}} (a\bar{n})^x}{x!} \sum_{n=x}^{\infty} \frac{[\bar{n}(1-a)]^{(n-x)}}{(n-x)!} = \frac{(a\bar{n})^x e^{-\bar{n}a}}{x!},$$

N désignant le nombre d'impulsions issues du photomultiplicateur par unité de temps. On a

$$N = \nu \sum_{x=1}^{\infty} P_x = \nu \sum_{x=1}^{\infty} \frac{(a\bar{n})^x}{x!} e^{-\bar{n}a} = \nu\left(1 - e^{-\bar{n}a}\right) = \nu\left(\bar{n}a - \frac{(\bar{n}a)^2}{2} + \ldots\right).$$

Nous voyons que, si nous affaiblissons suffisamment le flux lumineux incident, pour que $(\bar{n}a)^2/2$ devienne négligeable devant $\bar{n}a$, on a

$$\boxed{N \simeq \nu \bar{n} a.}$$

Le nombre d'impulsions est proportionnel au nombre de photons monochromatiques incidents : pour $a = 0,1$ (50 μa/lm) et $\bar{n} \leq 0,2$ la proportionnalité entre N et $\bar{n}$ est vérifiée à 1 % près au moins. D'autre part,

$$P_{x=1} \gg P_{x=2}, \qquad \text{où} \quad P_{x=1} = \bar{n}a\, e^{-\bar{n}a} \qquad \text{et} \qquad P_{x=2} = \frac{(\bar{n}a)^2}{2} e^{-\bar{n}a}.$$

Nous devons être en mesure de détecter un photoélectron quittant la cathode du photomultiplicateur et nous utilisons pour cela un photomultiplicateur à très grand gain.

Il est donc possible de ramener les mesures d'intensités lumineuses faibles à des mesures de nombres d'impulsions. Nous pouvons, dans ce cas, réduire très notablement l'influence du bruit de fond du photomultiplicateur, en mettant en coïncidence l'impulsion électrique synchrone de la source avec celle issue du photomultiplicateur.

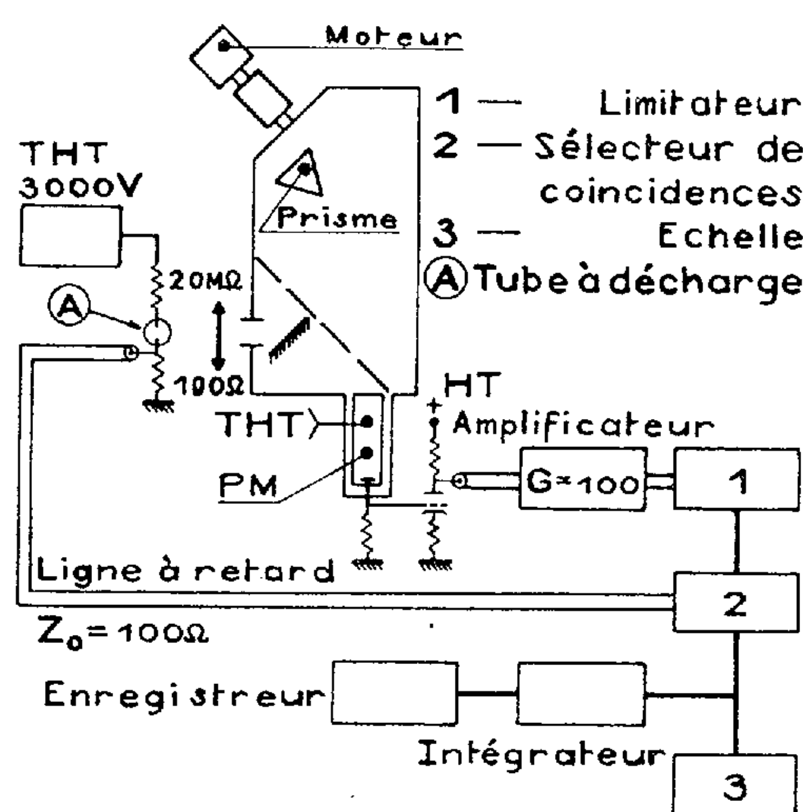
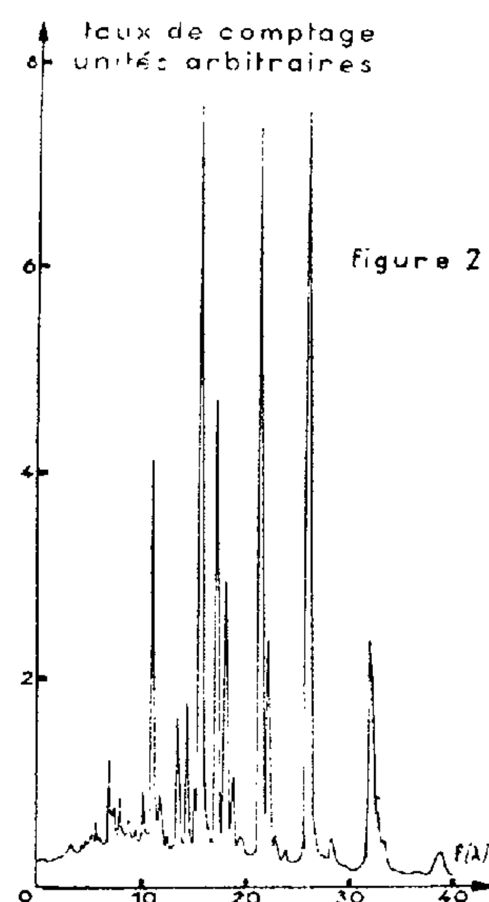


Figure 1 Schéma du montage




Plaçons-nous, par exemple, dans les conditions où $\bar{n} = 0,2$; $a = 0,1$ et $\nu = 10^4\ s^{-1}$; avec un photomultiplicateur 56 U. V. P. ayant un gain de l'ordre de $10^8$ et un courant d'obscurité de $1,6.10^{-6}$ A, le nombre d'impulsions dues au bruit de fond est, dans ce cas, égal à $10^5\ s^{-1}$ à la température ambiante. Si l'impulsion lumineuse est très brève (quelques nanosecondes), il est possible d'utiliser un circuit de coïncidences rapides avec un temps de résolution de l'ordre de $10^{-8}$ s. Les nombres de coïncidences fortuites et de coïncidences vraies sont alors respectivement : 10 et 200 $s^{-1}$.

Dans les mêmes conditions, le photomultiplicateur monté en courant délivrera un courant anodique dû à la source de $3,2.10^{-9}$ A, donc indécelable par rapport au courant d'obscurité. La sensibilité est ici 10 000 fois plus petite.

Nous avons réalisé sur ce principe un spectrophotomètre. Dans le cas présent la source est un tube à décharge à hydrogène monté en relaxateur, qui délivre des impulsions lumineuses et électriques synchrones de l'ordre de la nanoseconde. La figure 1 montre le schéma du montage.

Derrière la fente de sortie d'un monochromateur à prisme de quartz, nous disposons le photomultiplicateur, qui peut être refroidi afin de réduire son bruit de fond. L'impulsion anodique du photomultiplicateur est amplifiée, puis mise en forme, avant d'être appliquée à la première voie du circuit de coïncidences; la deuxième voie reçoit l'impulsion électrique synchrone, convenablement retardée, du tube à décharge. La sortie du circuit de coïncidences est suivie d'une échelle de comptage en parallèle avec un ensemble intégrateur, enregistreur. La figure 2 représente le spectre d'émission ainsi obtenu en portant le taux de comptage en fonction de la longueur d'onde.

Signalons que, pour obtenir les dix raies principales du spectre avec la même source de lumière au spectrographe (Jobin-Yvon, type Nouvelle-Zélande), il fallait faire une pose de quelques dizaines d'heures.

Nous avons étalonné l'appareil à l'aide d'une source continue (lampe à vapeur de mercure), selon la même méthode, mais sans circuit de coïncidences. Pour ceci, il faut diaphragmer suffisamment la source de manière que les photons, à la sortie du monochromateur, tombent un à un sur la cathode du photomultiplicateur. Le nombre d'impulsions est, dans ce cas encore, proportionnel au flux lumineux incident.

La méthode décrite, avec coïncidences, sera applicable chaque fois qu'on disposera d'une impulsion électrique synchrone de l'impulsion lumineuse, ce qui, dans certains cas, peut être réalisé par l'intermédiaire d'un deuxième photomultiplicateur. L'application de cette technique au spectrophotomètre n'est qu'un exemple parmi celles susceptibles d'être envisagées en photométrie.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) M. DUQUESNE et I. KAPLAN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 708.

*(Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques propriétés thermodynamiques de la wüstite, solution solide strictement régulière de fer et d'oxygène.* Note (*) de MM. **Paul Raccah** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

1. *Composition de la wüstite solide en fonction de la température absolue* T *et de la pression p' d'oxygène en équilibre avec elle.* — Dans une Note récente [1] nous avons indiqué que le rapport atomique $x = O/Fe$ donnant la composition de la wüstite solide, représentée fréquemment par la formule $FeO_x$, obéit à l'équation suivante :

$$x = A \log p' + B \tag{1}$$

à une température T donnée. Lorsque la température varie, A suit la loi déjà indiquée [1] :

$$A = 0{,}028\,17 + 19{,}62\,T^{-1} \tag{2}$$

et nous donnons maintenant la loi à laquelle obéit B :

$$B = 1{,}095\,6 + 9{,}748.10^5\,T^{-2}. \tag{3}$$

Ces trois équations permettent de calculer $x$ à diverses températures, pour des valeurs déterminées de $p'$. En particulier, nous avons calculé $x$ aux températures suivantes : 810, 850, 916, 950, 980, 1000, 1150, 1200 et 1300°C, pour les valeurs de $p'$ correspondant, soit aux essais de divers expérimentateurs [2], [3], [4], [5], soit aux nôtres (encore inédits) et confronté le résultat ainsi obtenu avec celui de l'expérience. L'écart relatif est toujours inférieur à 0,8 % ; il semble le plus faible, inférieur à 0,2 %, pour les résultats obtenus par thermogravimétrie ; aussi espérons-nous, au terme de notre étude en cours, donner des équations (2) et (3) un peu plus précises.

2. *La wüstite est une solution solide strictement régulière de fer et d'oxygène.* — Des équations que nous avons données antérieurement [1], fournissant le logarithme des activités respectives $a$ du fer et $a'$ de l'oxygène total, nous pouvons déduire le logarithme des coefficients d'activité respectifs $\gamma$ et $\gamma'$ de ces deux éléments : il suffit d'en retrancher respectivement le logarithme de la fraction atomique de l'élément correspondant. Or, ces fractions atomiques sont $N = 1/(1 + x)$ pour le fer et $N' = x/(1 + x)$ pour l'oxygène total. On obtient ainsi :

$$\log \gamma = \frac{1}{4A}(x^2 - x_0^2) + \log(1 + x) \tag{4}$$

pour le fer et pour l'oxygène total :

$$\log \gamma' = \frac{1}{2A}(x - x_0) - \log x + \log(1 + x). \tag{5}$$

Le tableau I donne les valeurs de $\log\gamma$ et de $\log\gamma'$ calculées au moyen des équations (2), (4) et (5), pour les mêmes températures T et les mêmes valeurs de $x$ que dans notre Note précédente [1].

TABLEAU I.

*Valeurs de* $\log\gamma$ *et* $\log\gamma'$ *pour diverses valeurs de* $x$ *et de* T.
(Chacune des valeurs de $x_0$ figurant dans la première colonne ne se rapporte qu'à une seule température.)

| T (°K) | | 1373. | | 1473. | | 1573. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | log γ. | log γ'. | log γ. | log γ'. | log γ. | log γ'. |
| $x_0$ | 1,0477 | 0,3113 | 0,2910 | – | – | – | – |
| | 1,0495 | – | – | 0,3116 | 0,2907 | – | – |
| | 1,0506 | – | – | – | – | 0,3118 | 0,2904 |
| $x$ | 1,055 | 0,2225 | 0,3756 | 0,2431 | 0,3559 | 0,2577 | 0,3437 |
| | 1,07 | 0,0380 | 0,5492 | 0,0542 | 0,5336 | 0,0624 | 0,5253 |
| | 1,09 | −0,2122 | 0,7808 | −0,2015 | 0,7708 | −0,1996 | 0,7674 |
| | 1,11 | −0,4657 | 1,0126 | −0,4623 | 1,0080 | −0,4667 | 1,0096 |
| | 1,14 | −0,8565 | 1,3604 | −0,8626 | 1,3641 | −0,8767 | 1,3733 |

Les résultats expérimentaux du tableau I peuvent être représentés par les deux équations empiriques suivantes :

$$\log\gamma = CN'^2 + D, \tag{6}$$

$$\log\gamma' = CN^2 + D'. \tag{7}$$

Les quantités C, D et D', variables avec la température, sont données dans le tableau II pour les trois températures absolues précédentes.

Les équations (6) et (7) donnent respectivement $\log\gamma$ et $\log\gamma'$ avec la même erreur absolue, voisine de $\pm$ 0,014. Cette erreur apparemment assez importante vient de la grande valeur absolue de C : si l'on procède en sens inverse, en calculant N ou N' à partir de $\log\gamma'$ ou de $\log\gamma$, on obtient une erreur absolue de $\pm$ 0,0001 seulement.

TABLEAU II.

*Valeurs de* C, D *et* D' *à différentes températures absolues* T.

| T (°K). | C. | D. | D'. |
|---|---|---|---|
| 1 373 | −55,985 | 15,021 41 | 13,591 95 |
| 1 473 | −54,708 | 14,671 96 | 13,302 88 |
| 1 573 | −53,409 | 14,308 79 | 13,015 40 |

Ces résultats montrent que dans son domaine d'existence, entre $x = x_0$ où elle est en équilibre avec le fer et l'oxygène sous la pression $p'_0$ et $x = x_1$ où elle est en équilibre avec la magnétite et l'oxygène sous la pression $p'_1$, la wüstite peut être considérée comme une solution strictement régulière de fer et d'oxygène. Toutefois, le fait que ce concept de stricte régularité,

proposé pour les solutions liquides, ne s'applique à cette solution solide que dans un intervalle de composition limité et variable avec la température ([7]), nécessite diverses précautions que cette analogie pourrait dissimuler lors du calcul ultérieur des propriétés thermodynamiques de la wsütite.

*Remarque.* — Du seul point de vue de la représentation empirique des résultats expérimentaux, on pourrait être tenté de considérer la wüstite comme une solution solide d'oxygène en excès dans l'oxyde ferreux FeO.

On serait alors conduit, par des raisonnements semblables à ceux que nous avons développés ([1]), à définir une activité $a''$ et un coefficient d'activité $\gamma''$ pour l'oxyde ferreux FeO ainsi qu'une activité $a'''$ et un coefficient d'activité $\gamma'''$ pour l'oxygène en excès. En adoptant le même état de référence que précédemment ([1]), on aboutirait aux équations suivantes :

$$\log\gamma'' = -\frac{1}{4A}(x^2 - x_0^2) + \frac{1}{2A}(x - x_0) + \log x \tag{8}$$

pour l'oxyde ferreux et, pour l'oxygène en excès, de même :

$$\log\gamma''' = \frac{1}{2A}(x - x_0) + \log x - \log(x - 1). \tag{9}$$

Malheureusement, on ne constate plus de relation linéaire entre $\log\gamma''$ et $N'''^2$ d'une part ni entre $\log\gamma'''$ et $N''^2$ d'autre part. Cette constatation n'est pas très surprenante puisque l'existence de l'oxyde ferreux FeO a déjà été sérieusement mise en doute ([2]), ([6]).

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) P. Raccah et P. Vallet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2682.

([2]) F. Marion, *Thèse*, 1955 (*Doc. Métall.*, oct.-nov.-déc. 1955, n° 24).

([3]) N. A. Hovgard et P. N. Jensfelt, *Jernkontorets Annaler*, 140, 1956, p. 467.

([4]) L. Himmel, R. F. Mehl et C. E. Birchenall, *J. Metals*, 4, 1953, p. 827.

([5]) L. S. Darken et R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.

([6]) V. Cirilli et C. Brisi, *Annali di Chimica*, 41, 1951, p. 508.

([7]) Par exemple, à 1 200° C, $N_0$ vaut environ 0,488 et $N_1$, 0,462.

(*Département de Chimie physique de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie à Saint-Germain-en-Laye* et *Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les échangeurs d'ions thermostables liquides.* Note de M. **Victor G. Austerweil**, présentée par M. Paul Pascal.

L'emploi de plus en plus répandu des échangeurs d'ions dans de nombreux domaines de la recherche et de l'industrie chimique, a révélé certains de leurs points faibles. Ainsi, comme ce sont des macromolécules insolubles surtout dans l'eau, ils ont des groupes polaires qui sont hydrolysés dans certaines conditions d'emploi ([1]); d'autre part, on a aussi constaté la fragilité relative de certaines valences de polymérisation et/ou de polycondensation en macromolécules, et cela surtout sous certaines influences, notamment sous l'influence de rayonnements radioactifs ([2]).

On a donc recherché depuis un certain temps des produits échangeurs d'ions qui permettent de remédier, au moins partiellement, à ces défauts ([3]); mais des produits suffisamment résistants au point de vue mécanique et thermique n'existent que depuis une date relativement récente. Ce n'est qu'en 1948 qu'on rencontre une autre classe d'échangeurs, proposés par l'auteur de la présente Note : *Ce sont des échangeurs d'anions liquides* ([4]).

Ces échangeurs sont des bases organiques, amines et imines aliphatiques oléfiniques, hydroaromatiques ou hétérocycliques, ainsi que certains alkamines correspondants. S'ils ne sont ni solubles dans l'eau, ni miscibles avec : on peut les employer seuls, ou, soit en mélange ou en solution de 2 à 20 % dans différents solvants insolubles et non miscibles à l'eau, comme les hydrocarbures : huiles de paraffine, kérosène ou autres, similaires. Ces bases organiques, dissoutes ou non, servent à désacidifier des solutions, comme le font les échangeurs d'anions solides usuels; par exemple, ils servent à désacidifier des solutions aqueuses ayant traversé une colonne d'échangeurs de cations solides en phase hydrogénée. On a proposé leur emploi à cet effet en sucrerie, pour désacidifier les jus de betterave, dès 1948 déjà ([4]).

A cette date, la plus grande partie des bases organiques ci-dessus était des produits de laboratoire; ce n'est que l'essor de la pétroléochimie qui les a rendus industriellement plus accessibles, pour la plupart.

L'application de ces produits, thermostables et, étant liquides, capables de résister à toute détérioration mécanique, a facilité leur emploi dans des modalités inusitées jusqu'ici dans le domaine des échanges d'ions. On peut les employer sans risque jusqu'à leur point d'ébullition, seuls ou en solution dans des solvants hydrofuges, à des concentrations variables; leur insolubilité est d'autant plus complète que la partie non ramifiée de la molécule est plus longue; les monoamines sont inférieures à ce sujet aux imines; la nonylamine (É 195°C) et l'undécylamine (É 232°C), sont moins solubles dans l'eau que la dibutylimine; mais déjà la diéthylméthylamine (É 145°C) l'est également, puisque branchée; parmi les autres

amines ou imines utilisables : les amines cycliques, comme la cyclohexylamine (É 135°C); l'aminométhylcyclohexane (É 145°C), la tétrahydronaphtylamine, l'aminodecaline peuvent également servir, ainsi que de nombreux autres produits analogues ou similaires. La capacité d'échange de tous ces produits est proportionnelle à la teneur pourcentuelle de l'azote dans la molécule, et la vitesse de réaction, qui détermine le temps de contact pour l'échange d'ions, est proportionnelle à la concentration de leurs solutions dans les solvants neutres et croît avec la température de l'emploi.

Au point de vue chimique, on peut influer sur leur basicité, en plus de leur choix en tant que bases primaires ou secondaires, *par la possibilité de les tamponner.* On peut le faire à l'aide d'esters-acides polyvalents, comme les oxalates, les phtalates, et surtout par certains esters-acides de l'acide phosphoreux ou phosphorique, comme l'acide $H—PO_3—R_2$, où R est un groupe aliphatique, oléfinique ou même aromatique ou hydroaromatique. Le cas échéant, ces corps ou les dérivés de ce groupe d'acides-esters peuvent servir aussi comme échangeurs de cations liquides.

L'emploi de ce genre d'échangeurs est facilité par le fait qu'avec eux, il s'agit d'une simple extraction sélective par un liquide, procédé pour lequel il existe un outillage classique des plus étudiés pour toutes concentrations et toutes températures. Pour les réactions de ces produits dans le domaine usuel auquel on applique généralement l'échange d'ions, on a des procédés d'émulsionnement mécaniques parfaits; et pour leur séparation après réaction, on procède, soit par décantation, soit par écrémage, toutes ces opérations permettant une automatisation facile et continue. On peut même procéder à des échanges échelonnés sélectivement dans la même opération et le même outillage, en variant l'un des paramètres : tampon, concentration, température.

Parmi les nombreuses applications facilitées par des échangeurs d'anions liquides, citons par exemple l'extraction de l'acide chlorhydrique employé à l'hydrolyse du gluten, produisant ainsi une solution d'acide glutamique immédiatement cristallisable, si le pH de la solution après extraction est au point isoélectrique de l'acide glutamique : pH 3,2. Ces échangeurs d'anions liquides peuvent aussi servir en hydrométallurgie pour séparer deux cations en solution acide dont l'un seulement est stable en l'absence d'un excès d'acide. Ils peuvent également être employés à récupérer l'acide nitrique de certaines solutions, au lieu de le détruire par le formol, comme on le pratique encore.

(1) V. G. Austerweil et R. Pallaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 1164.

(2) O. R. Amphlett, *Treatment and Disposal of radio-active vastes*, London, 1961, p. 46; G. I. Cathers, *Conférence sur l'énergie atomique*, Genève, 7, 1956, p. 490.

(3) V. G. Austerweil, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1726; 248, 1959, p. 1810.

(4) *Comptes rendus du VII^e Congrès international des Industries alimentaires et agricoles*, 1948, p. 252 et 1246; discussion citée dans : *Industria Saccarifera Italiana*, 41, numéro de septembre-octobre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de ralentissement d'oxydation observé sur des surfaces de cuivre préalablement soumises au bombardement ionique.* Note (*) de MM. **Ernest D. Hondros** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous nous sommes proposés d'étudier les effets du bombardement ionique par des ions argon sur l'oxydation ultérieure du cuivre monocristallin sous basses pressions d'oxygène, dans des conditions voisines de celles dans lesquelles Bénard et ses collaborateurs (1), (2) ont observé la formation des germes d'oxyde.

Les échantillons soumis à l'oxydation étaient des monocristaux de cuivre de pureté 99,999 % préparés par fusion et refroidissement lent dans un moule de graphite, polis électrolytiquement dans un bain d'acide phosphorique, lavés à l'eau distillée et recuits dans l'hydrogène. Les expériences étaient effectuées dans un appareil permettant de réaliser le recuit dans l'hydrogène, le bombardement par les ions argon et l'oxydation sous diverses conditions de pression d'oxygène et de température sans exposer l'échantillon à l'atmosphère ambiante. Une partie de la surface servant de cible était protégée du faisceau ionique par un écran en verre, constituant ainsi une surface témoin.

Les conditions adoptées pour le bombardement ont été choisies pour assurer une forte vitesse de pulvérisation sous basse pression d'argon, ce qui assure un nettoyage continuel de la surface et évite la redéposition du cuivre pulvérulent. Ces conditions sont les suivantes : tension de 1 à 3 kV; densité de flux de 1 à 5 mA/cm$^2$; pression d'argon de $1.10^{-3}$ à $5.10^{-3}$ mm Hg; durée de 30 à 60 mn; température de la cible inférieure à 50°C. Après bombardement, l'échantillon était porté sous vide ou sous hydrogène à la température de la réaction et l'oxygène purifié était admis au moyen d'une fuite réglable de manière à fixer la pression à une valeur choisie comprise entre $1.10^{-3}$ et $5.10^{-3}$ mm Hg. Les quantités d'oxyde formées sur les surfaces exposées et non exposées de l'échantillon étaient mesurées par la technique de réduction électrométrique dans un bain de KCl.

L'ensemble des expériences réalisées dans ces conditions a permis de constater l'existence d'un ralentissement de la réaction d'oxydation sur la surface bombardée, par rapport à la surface témoin. Ceci apparaît sur les courbes de réduction électrométrique (*fig.* 1 *a*) dans le cas d'un monocristal d'orientation voisine du pôle (100) (1 h de bombardement sous pression d'argon $5.10^{-3}$ mm Hg, tension de 1,5 kV, densité du flux ionique 5 mA/cm$^2$). Après oxydation de 10 mn à 350°C sous une pression d'oxygène de $10^{-4}$ mm Hg on observe sur la courbe de réduction électrométrique de la partie témoin l'existence de deux points d'inflexion dont le premier correspond à la réduction de CuO et le deuxième à celle de $Cu_2O$.

L'abscisse du second point d'inflexion mesure la quantité totale d'oxyde réduite. On constate que l'oxydation de la partie bombardée a subi par rapport à la partie témoin un ralentissement de l'ordre de 30 %. En supposant que les couches d'oxyde soient uniformes, les épaisseurs moyennes correspondantes seraient de l'ordre de 220 et 150 Å. Le même effet de passivation a pu être observé sur un grand nombre d'échantillons présentant des orientations variées et traités dans différentes conditions de bombardement et d'oxydation.

Des expériences complémentaires ont montré que le ralentissement de l'oxydation consécutif au bombardement devenait inappréciable après un traitement de quelques heures dans l'hydrogène à 500°, qui restaure le métal et élimine l'argon dissous (*fig.* 1 *b*).

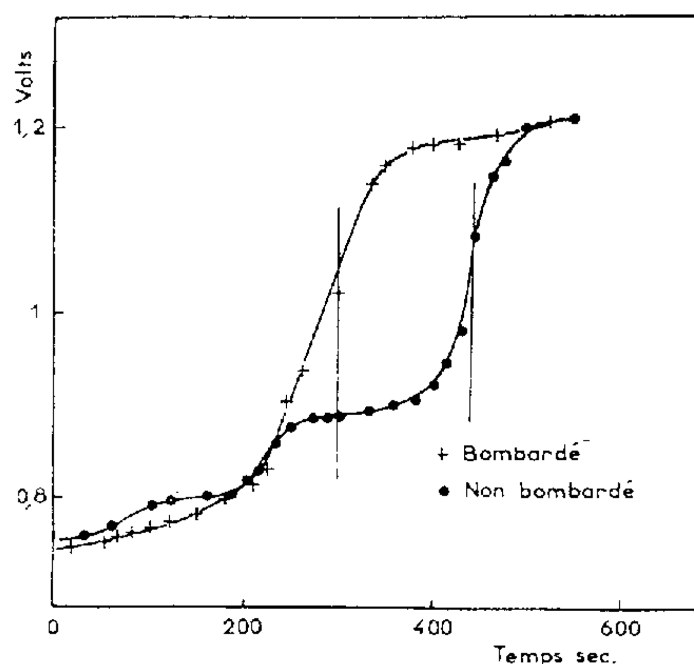


Fig. 1 *a*.

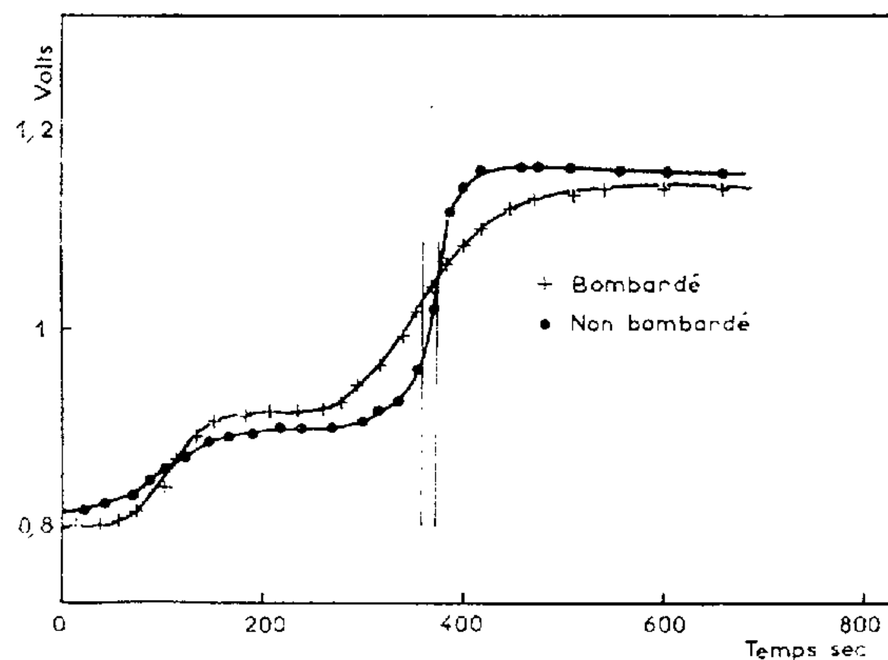


Fig. 1 *b*.

La structure des couches d'oxyde obtenues dans les expériences précédentes a été étudiée par microscopie électronique, après décollement électrolytique. Sur la surface témoin, on observe (*fig.* 2 *a*) des amas de germes d'oxydes de forme géométrique dont les dimensions moyennes sont de l'ordre du micron, dispersés sur un film de base extrêmement mince constitué par une multitude de germes de dimensions très inférieures (de 50 à 100 Å). Les grands germes semblent posséder une orientation cristallographique commune perpendiculaire à la surface du métal. La morphologie de la couche d'oxyde formée après bombardement (*fig.* 2 *b*) est assez différente de la précédente. Seuls apparaissent, en effet, des germes de très petites dimensions (de 300 à 500 Å) et dénués de formes caractéristiques.

Dans tous ces films, la diffraction électronique par transmission révèle la présence constante de l'oxyde $Cu_2O$, parfois en coexistence avec CuO.

L'ensemble de ces observations montre que, bien loin de provoquer l'accroissement de réactivité auquel on pouvait s'attendre à la suite de l'introduction de défauts de structure dans le métal, le bombardement

diminue la réactivité. La cinétique de la réaction est donc soumise à l'influence d'un autre facteur, lié vraisemblablement à la présence des atomes d'argon dans l'épiderme du métal, comme le suggèrent les expériences de restauration. L'absence de germes de grandes dimensions dans




Fig. 2 a.

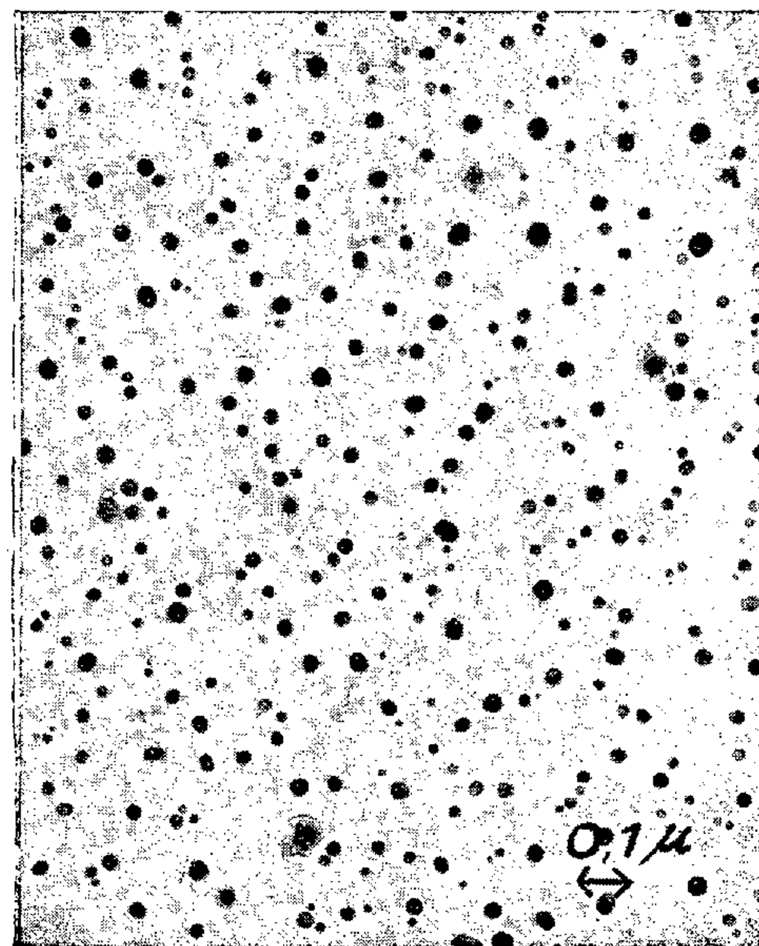



Fig. 2 b.

l'oxyde obtenu après bombardement témoigne d'une inhibition de la diffusion à grande distance, qui doit être tenue pour responsable de la formation de tels germes sur les surfaces témoins. Il est difficile pour le moment de décider si cette influence spécifique s'exerce sur le processus de diffusion du métal dans le réseau de l'oxyde ou sur les processus aux interfaces.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) F. GRONLUND, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 660.

(2) J. BENARD, F. GRONLUND, J. OUDAR et M. DURET, *Z. Electrochem.*, 63, 1959, p. 789.

(*E. N. S. C. P., Laboratoire de Chimie minérale,*
*11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des gaz adsorbés sur la microdureté superficielle de l'or.* Note (*) de MM. **Gilbert Eischen** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient l'influence du milieu gazeux sur la dureté superficielle d'un échantillon d'or, à l'aide d'un nouvel appareil, permettant de faire des micro-empreintes sous atmosphère contrôlée. L'appareil décrit est caractérisé par une vitesse de mise en charge très faible et les duretés ainsi mesurées varient en fonction du degré d'adsorption des gaz en présence.

Au cours de travaux antérieurs [1], [2] il a été établi que les gaz adsorbés par forces de Van der Waals pouvaient, en diminuant l'énergie libre superficielle des solides, modifier certaines de leurs propriétés mécaniques. Ces résultats nous ont conduits à étudier l'influence de ces gaz sur la microdureté de l'or.

Le microduromètre construit dans ce but est un appareil à fléau, représenté schématiquement sur la figure 1.

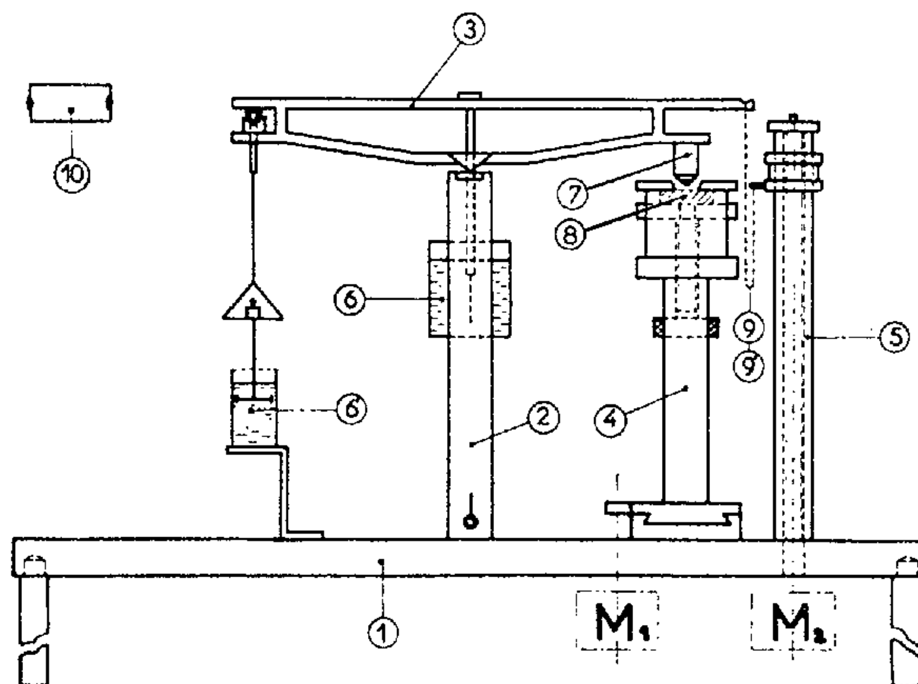



Fig. 1.

Sur un socle (1), sont montés : un support de balance à chaînettes (2) avec son fléau (3), un porte-échantillon (4) et un dispositif de mise en charge (5). Le fléau repose sur un couteau; il est stabilisé par deux amortisseurs à huile de silicone (6, 6') et porte un diamant Vickers (7). L'axe du support passe par le centre de gravité de cet ensemble. Le porte-échantillon est mobile dans un plan horizontal, perpendiculaire à l'axe du pénétrateur et les déplacements de l'échantillon (8) sont commandés par le moteur M 1. Les chaînettes (9, 9').sont entraînées par une tige filetée qui tourne avec le moteur M 2. Un étalonnage préalable permet de relier la charge appliquée au nombre de rotations effectuées par ce moteur depuis l'instant $t_0$ où le diamant est venu en contact avec l'échantillon. Cet instant est repéré en

observant le mouvement du fléau à l'aide du cathétomètre (10). L'appareil permet facilement d'obtenir des profondeurs d'empreinte de l'ordre de 0,3 μ.

A l'aide de ce duromètre, nous avons effectué des empreintes sur une plaquette d'or, de pureté 99,99 % et d'une épaisseur de 2 mm. La dureté de la plaquette recuite, déterminée au microduromètre Reichert, est de 80 kg/cm² ([6]). La plaquette a été polie électrolytiquement avant les essais.

La charge constante $P_0$ utilisée est de 61 ± 2 mg et la vitesse de mise en charge, constante, est de $dP_0/dt = 4{,}26 \pm 0{,}08$ mg.s$^{-1}$. Les mesures sont faites à température ordinaire dans des atmosphères de $H_2$, Ne, A et $CO_2$ purifiés et dans l'air ambiant saturé de vapeur d'eau. La pression des gaz est de 750 mm Hg. Avant chaque essai, l'enceinte du duromètre contenant l'échantillon est dégazée sous un vide de $1 . 10^{-5}$ mm Hg, puis lavée deux fois avec le gaz.

Les diagonales d'empreintes ($d$) sont mesurées au microscope métallographique. Elles sont dispersées autour d'une valeur moyenne ($\bar{d}$) et les fréquences observées ne diffèrent pas significativement de celles de la loi normale.

D'autre part, les écarts entre les diagonales moyennes d'empreintes obtenues dans les différentes atmosphères gazeuses sont tous significatifs. Le tableau ci-après résume ces résultats.

TABLEAU I.

| Gaz adsorbé. | Nombre d'empreintes ($n$). | Diagonale moyenne d'empreinte (μ) ($\bar{d}$). | Écart type (μ) ($\sigma_{\bar{d}}$). | Dureté moyenne (kg/mm²) ($H_{P_0, \bar{d}}$). |
|---|---|---|---|---|
| Hydrogène | 144 | 4,50 | 0,34 | 5,59 |
| Néon | 59 | 4,64 | 0,28 | 5,26 |
| Argon | 152 | 4,87 | 0,26 | 4,77 |
| Anhydride carbonique | 111 | 5,17 | 0,31 | 4,23 |
| Vapeur d'eau | 191 | 5,41 | 0,37 | 3,86 |

Si nous définissons la dureté d'un corps par le rapport H = P/S où P est la charge et S la surface de l'empreinte, cette expression devient, dans le cas du diamant Vickers :

$$(1) \qquad H = 1854 \frac{P}{d^2} \quad ([7]).$$

La dernière colonne du tableau I contient les valeurs $\overline{H}_{P_0, \bar{d}}$ obtenues en remplaçant dans l'expression (1), P et $d$ par les valeurs expérimentales $P_0$ et $\bar{d}$ et la figure 2 représente la variation de $\overline{H}_{P_0, \bar{d}}$ en fonction de la température d'ébullition des gaz adsorbés.

De l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que : *La microdureté* $\overline{H}_{P_0,\bar{d}}$ *est une fonction décroissante de la température d'ébullition du gaz en présence, donc du pourcentage de gaz adsorbé.*

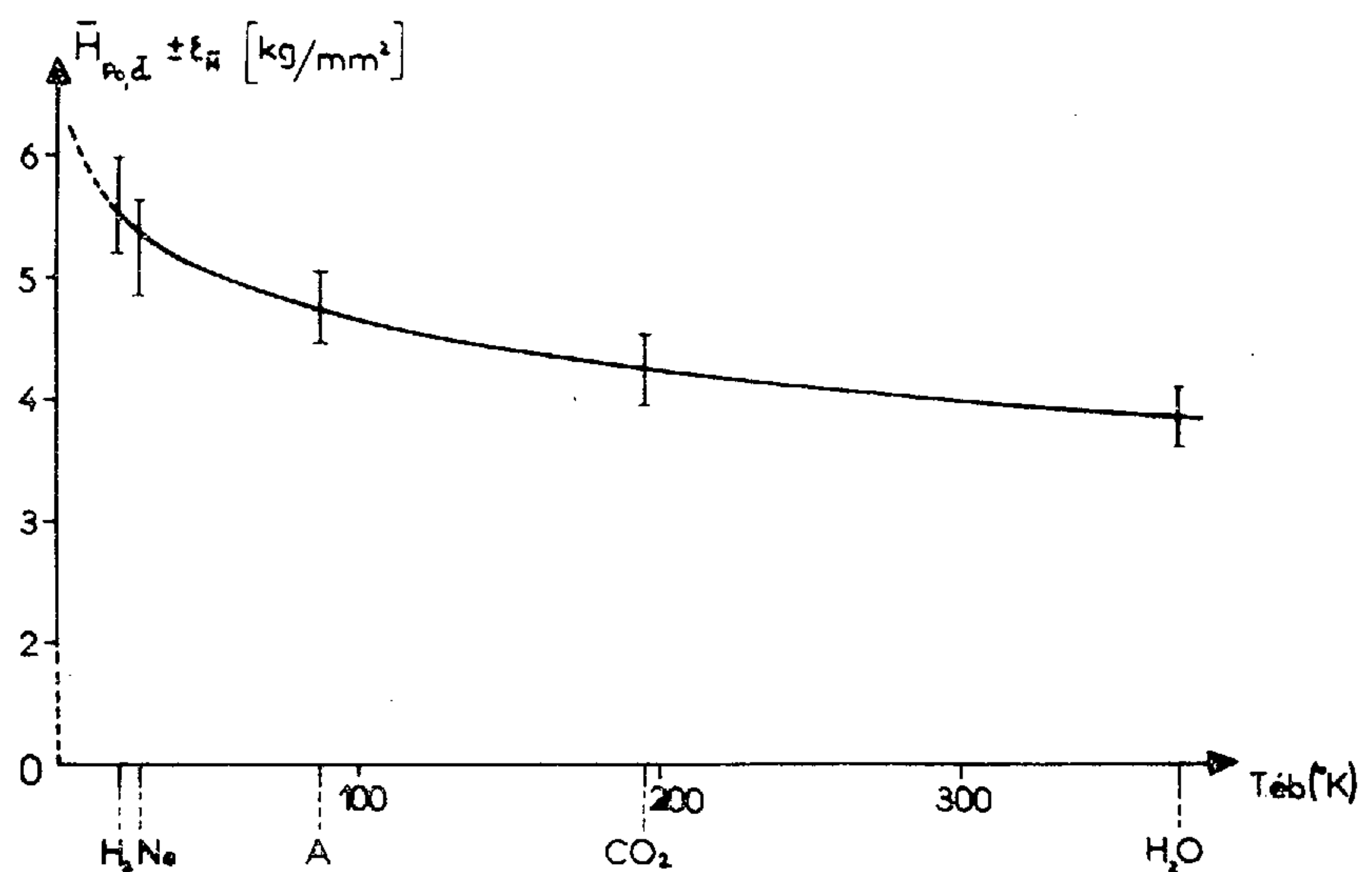



Fig. 2.

On pourrait interpréter qualitativement cette variation de la manière suivante : le travail total de pénétration du diamant est composé, en première approximation, du travail de déformation élastique et plastique, proportionnel au volume de la cavité créée, ainsi que du travail de surface proportionnel à la surface nouvellement créée (3), (4), (5). La diminution de l'énergie libre de surface, par adsorption de gaz, doit avoir pour effet de diminuer ces deux travaux partiels. On peut noter à ce sujet que l'ampleur de l'effet observé est fonction de la vitesse de mise en charge utilisée. En effet, si $d\mathrm{P}/dt$ augmente (tout en restant dans un domaine où la vitesse de pénétration est $< 1\ \mu\mathrm{s}^{-1}$) on constate que la valeur absolue de $\overline{H}_{P_0,\bar{d}}$ augmente et que $\overline{H} = |\overline{H}_{gaz_1} - \overline{H}_{gaz_2}|$ diminue.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) H. Forestier et A. Clauss, 10e Conseil de Chimie Solvay. (Stoops Ed. 1956). p. 505 à 544.

(2) G. Eischen, *Comptes Rendus*, 250, 1960, p. 2194.

(3) E. O. Bernhardt, *Z. Metallkunde*, 33, 1941, p. 135.

(4) R. Mitsche et E. M. Onitsch, *Microchimica Acta*, 36-37, 1951, p. 841.

(5) H. Bückle, *L'essai de microdureté et ses applications*, N. T. n° 90 du Ministère de l'Air.

(6) $d_R = 5$; $P_R = 8$ g; $n_R = 1{,}66$.

(7) H en kilogrammes par millimètre carré; P en grammes; $d$ en microns.

*(Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.)*

COUCHES MINCES. — *Évolution, sous l'influence de l'air, d'un phénomène de résonance se produisant dans les couches minces d'argent.* Note (*) de M. **Georges Rasigni**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On compare les phénomènes de résonance qui apparaissent dans les couches minces d'argent, pour des couches étudiées optiquement sous le vide qui a servi à les préparer, puis à l'air. L'altération des couches se traduit par un déplacement, de la longueur d'onde pour laquelle se produit la résonance, de près de 500 Å.

*Introduction.* — Dans une communication récente [1], nous avons étudié un phénomène de résonance se produisant dans les couches minces d'argent étudiées optiquement, sous le vide même qui a servi à les préparer. Les courbes donnant les variations de $2\nu\chi d$ et $(\nu^2 - \chi^2 - \varepsilon_a) d$ en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée étaient analogues à la caractéristique d'un résonateur de fréquence propre déterminée et de grand amortissement. Nous donnons maintenant les résultats complets relatifs à l'étude optique des mêmes couches faites à l'air sec. La modification des couches est nette et se traduit par un déplacement très marqué des fréquences de résonance.

*Discussion.* — La figure 9 relative aux six couches les plus minces montre que, sous l'effet de la modification due à l'air, les extrémums des courbes donnant les variations des facteurs de réflexion et de transmission en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée, se déplacent régulièrement vers les grandes longueurs d'onde.

Les figures 1 à 8 résument de façon complète la majeure partie des résultats obtenus. Pour les couches les plus minces $e_m < 5\,m\mu$, la longueur d'onde de résonance est plus grande pour une lame étudiée à l'air que pour une lame étudiée sous vide. Pour les couches les plus épaisses, les effets s'inversent. Ce fait apparaît clairement sur les figures 1 à 8. Les maximums des courbes donnent les variations du produit $2\nu\chi d$, en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée, se trouvent sensiblement sur deux droites distinctes selon que les mesures ont été faites sous vide ou à l'air. Ces deux droites de coefficients angulaires différents se coupent en un point correspondant à une épaisseur pour laquelle les effets constatés précédemment s'inversent (*fig.* 10).

D'autre part, la longueur d'onde propre de résonance (correspondant à une épaisseur nulle) qui avait été trouvée égale à environ 4 000 Å pour des couches étudiées sous vide, devient égale à environ 4 500 Å pour des couches étudiées à l'air. Cette dernière valeur est à peu près celle donnée

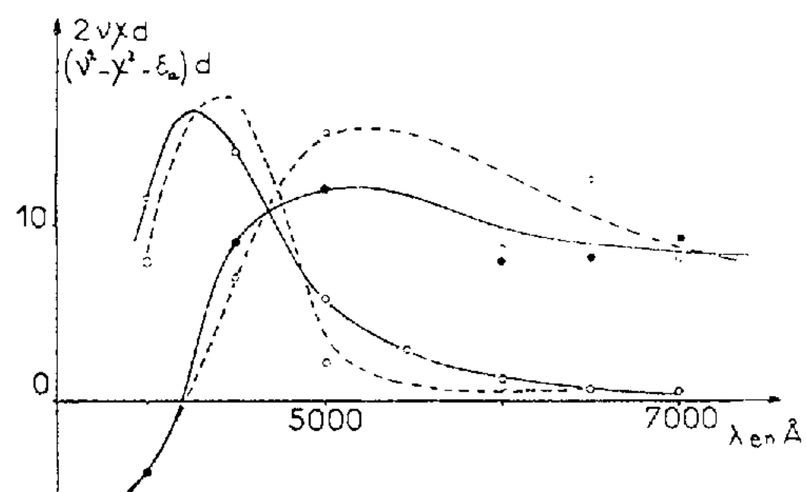



Fig. 1.

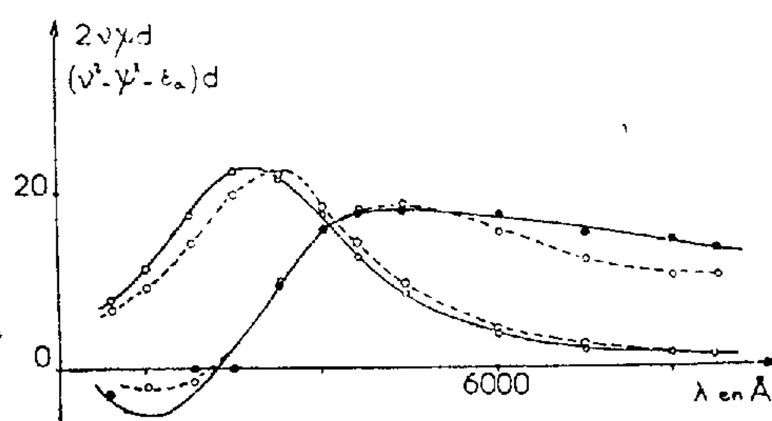



Fig. 2.

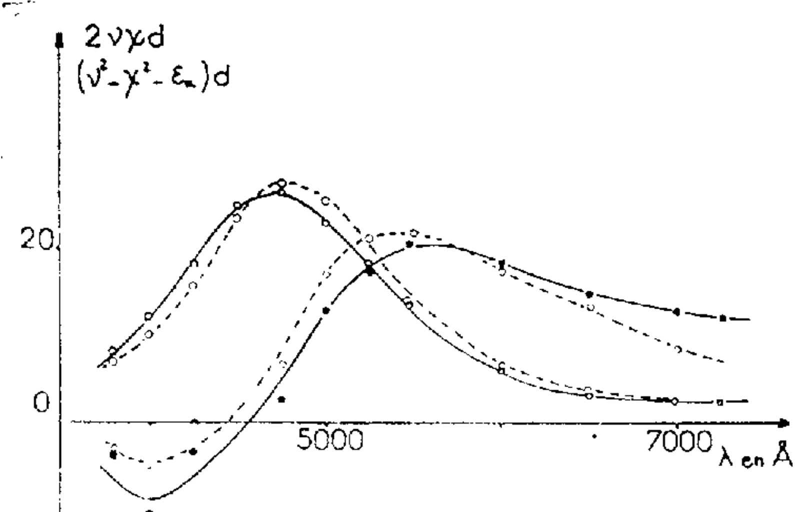



Fig. 3.

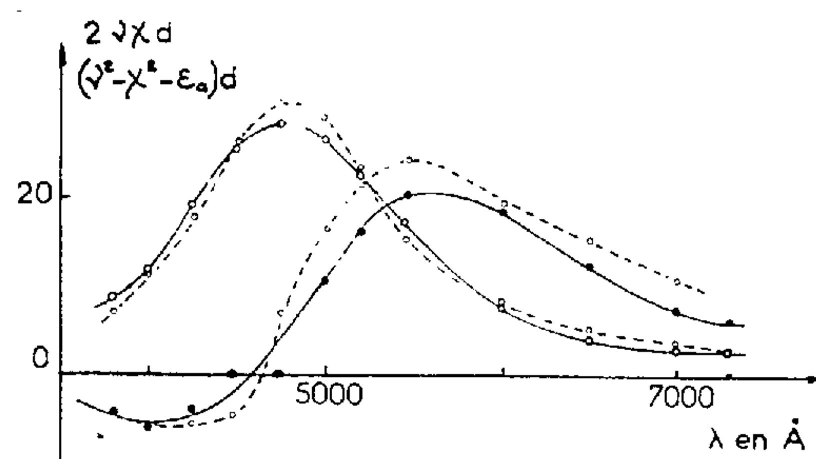



Fig. 4.

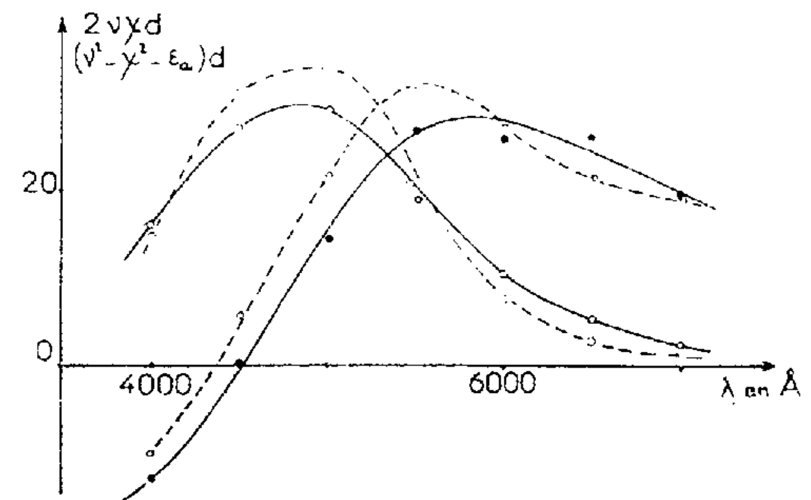



Fig. 5.

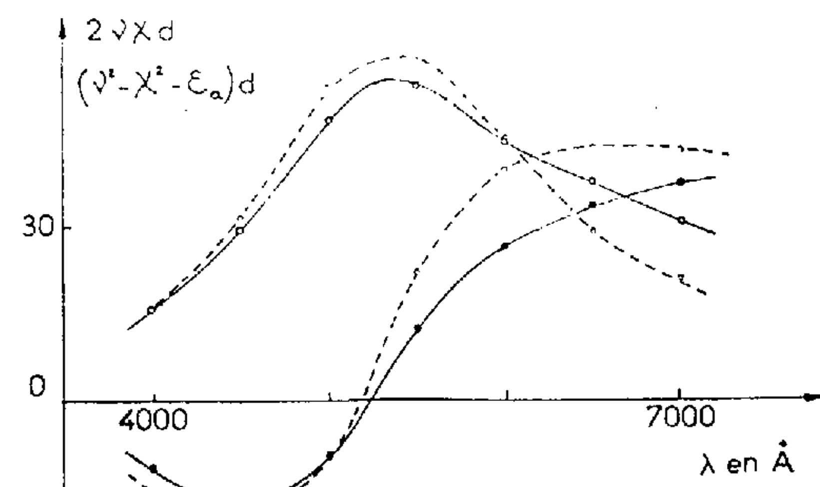



Fig. 6.

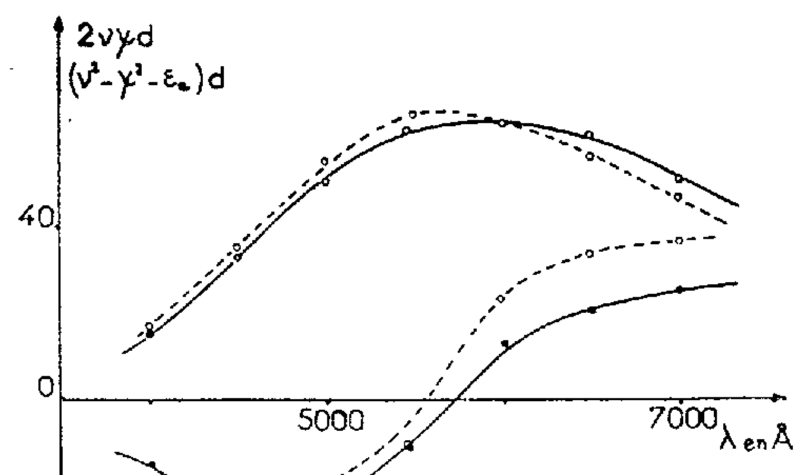



Fig. 7.

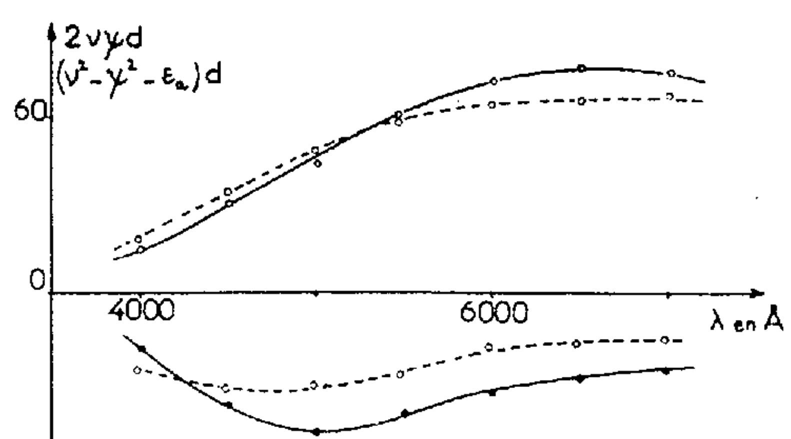



Fig. 8.

Fig. 1 : $d = 1{,}3$ mμ
Fig. 2 : $d = 1{,}6$ mμ
Fig. 3 : $d = 2$ mμ
Fig. 4 : $d = 2{,}4$ mμ ——— Mesures sous vide;
Fig. 5 : $d = 2{,}6$ mμ — — — Mesures à l'air.
Fig. 6 : $d = 3{,}9$ mμ
Fig. 7 : $d = 5{,}2$ mμ
Fig. 8 : $d = 7{,}8$ mμ

par Grard ([2]) qui s'était servi des constantes optiques déterminées à partir de lames étudiées à l'air.

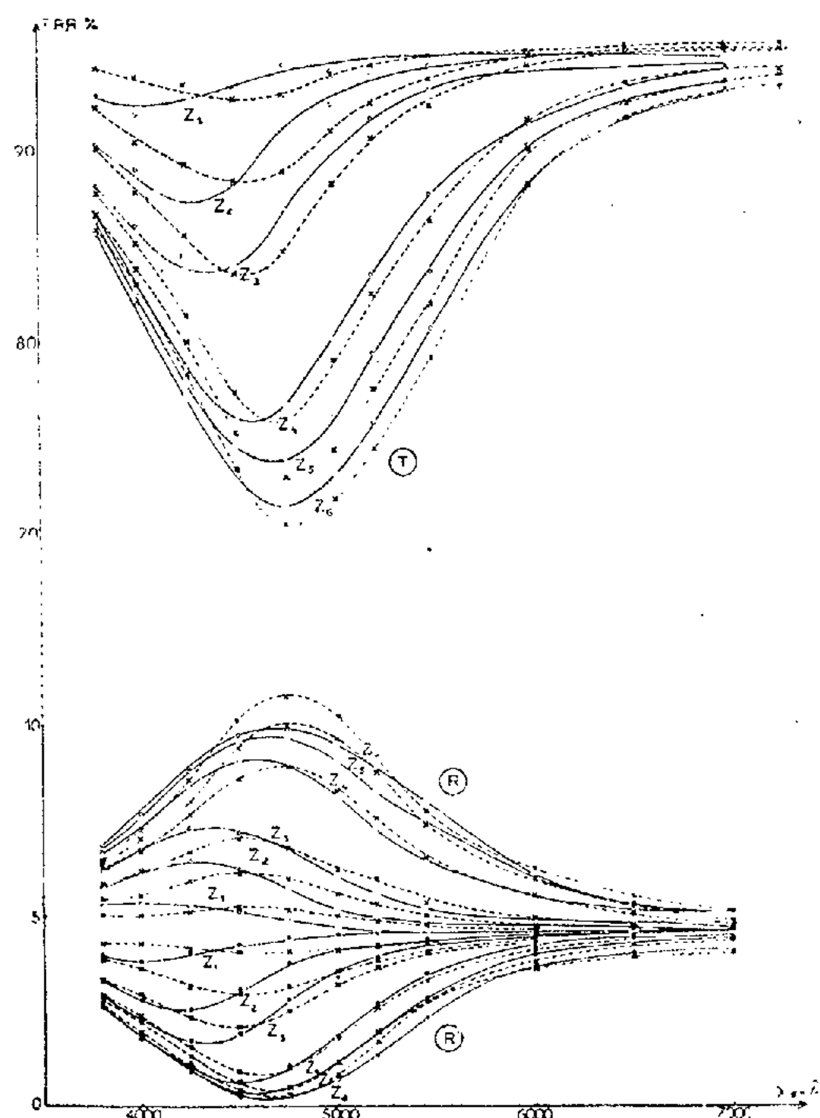


Fig. 9.

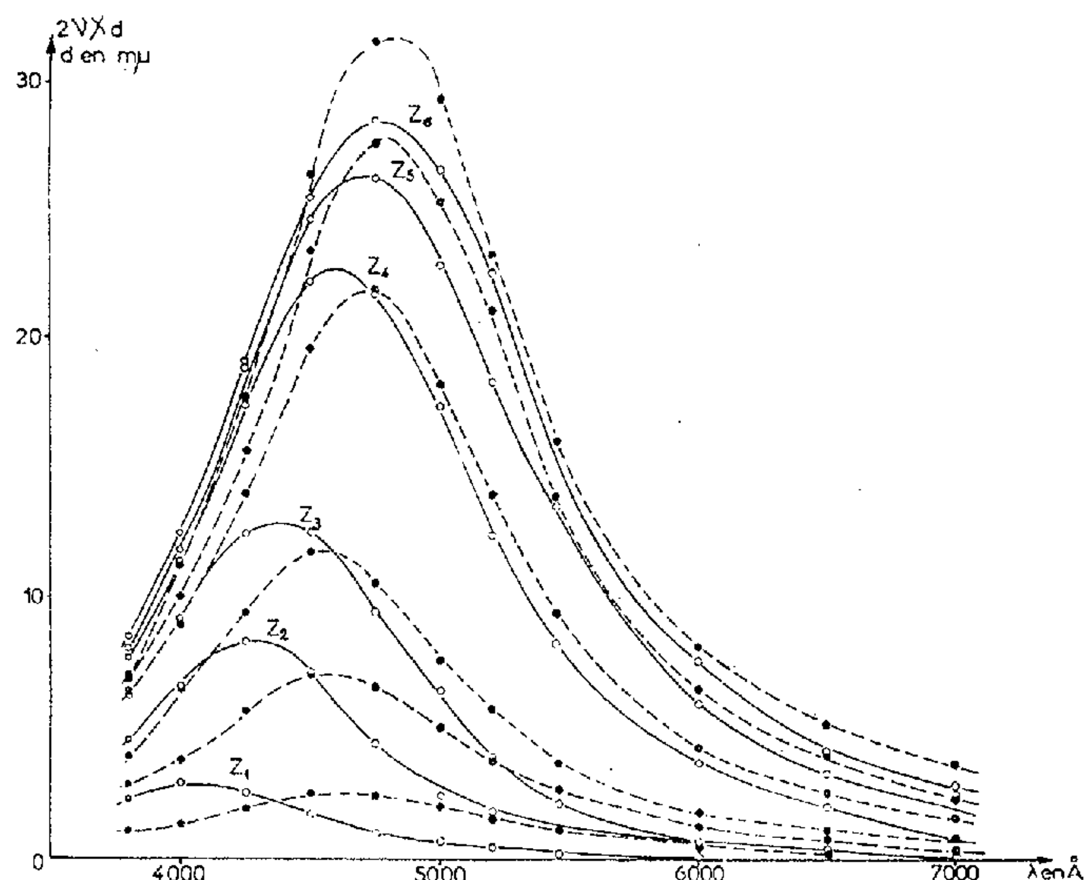



Fig. 10.

Mesures sous vide. Mesures à l'air.

*Conclusion.* — Ces résultats montrent tout l'intérêt qu'il y a à étudier les couches minces sous le vide même qui a servi à les préparer. En effet, sous l'action de l'air la longueur d'onde propre du résonateur se déplace de près de 500 Å pour un corps comme l'argent réputé inaltérable.

Nous donnerons prochainement une interprétation théorique de ces phénomènes.

(*) Séance du 15 janvier 1962.

([1]) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 881.

([2]) F. Grard, *Acad. Roy. Belg.*, 43, 1957, p. 628 et 640.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la ségrégation des impuretés dans le béryllium de pureté commerciale.* Note (*) de MM. **Yves Adda**, **Noël Azam**, **Gérard Donze**, **José Mallen**, Mlle **Françoise Maurice** et M. **Michel Weisz**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que, dans le béryllium de pureté commerciale, l'aluminium, impureté peu soluble, dispersée sous forme d'une phase liquide à partir de 650°C, joue un rôle important sur la ségrégation des autres impuretés. Celles-ci sont éliminées de la matrice de béryllium, par dissolution sélective dans la phase liquide, au cours des traitements thermiques effectués entre 650 et 800°C.

De nombreux travaux (1), (2), (3) ont montré que des traitements thermiques effectués entre 650 et 800°C pouvaient accroître considérablement la ductilité du béryllium commercial à haute température. D'après ces travaux (2), (3), l'amélioration de ductilité serait liée à une précipitation des impuretés et plus particulièrement, à celle d'un composé Be-Fe, suivant la réaction réversible :



Solution de béryllium sursaturée en fer → Be + Δ,

Δ étant une phase cubique à faces centrées de paramètre $a = 6{,}07$ Å. Ce mécanisme classique de précipitation ne permet pas, cependant, dans tous les cas, une interprétation claire de l'effet des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques. Pour préciser la validité de ce mécanisme, on a étudié par micrographie optique et électronique, diffraction de rayons X, et analyses à la microsonde électronique de Castaing, les précipités formés au cours des traitements thermiques entre 650 et 800°C.

On a tout d'abord étudié les précipités obtenus par de tels traitements sur du béryllium de pureté commerciale ($300.10^{-6}$ d'aluminium, $500.10^{-6}$ de fer, $100.10^{-6}$ de silicium). L'analyse à la microsonde électronique montre que, dans ces précipités, le fer est généralement associé à l'aluminium ainsi qu'à d'autres impuretés telles que le silicium, ce qui est en bon accord avec les résultats de Sawkill (4). L'aluminium ne forme aucun composé avec le béryllium, et y est pratiquement insoluble. Il pouvait donc être à l'état liquide à la température des traitements, et de ce fait, influencer la ségrégation des autres impuretés du béryllium. Pour préciser ce point on a étudié les précipités formés par traitement thermique d'un béryllium plus riche en aluminium que le précédent : $1500.10^{-6}$ d'aluminium, $400\text{-}450.10^{-6}$ de fer et $300.10^{-6}$ de silicium.

Les observations micrographiques indiquent que l'aluminium se rassemble très rapidement aux joints de grains du béryllium au cours des traitements thermiques effectués au-dessus de 650°C (cette répartition est réalisée sur les barres brutes de filage). De plus, l'examen de lames minces, par trans-

mission, au microscope électronique permet de constater que la forme des précipités riches en aluminium (*fig.* 1) correspond probablement à celle d'une phase liquide à la température des traitements.

Les analyses à la microsonde électronique montrent que :

1° A l'état brut de filage :

— la teneur en fer de la matrice est de $400 \cdot 10^{-6}$ environ;

— la phase riche en aluminium, qu'on trouve aux joints de grains contient du silicium mais pratiquement pas de fer.

2° Après traitement thermique de 100 h à 650°C :

Le fer n'est plus détectable dans la matrice (teneur inférieure à $200 \cdot 10^{-6}$) mais se retrouve à l'état de précipités, toujours associé à l'aluminium et au silicium, à l'interface des phases Be et Al-Si. L'étude par diffraction de rayons X de ces précipités permet d'obtenir quelques raies pouvant correspondre à la phase Δ.

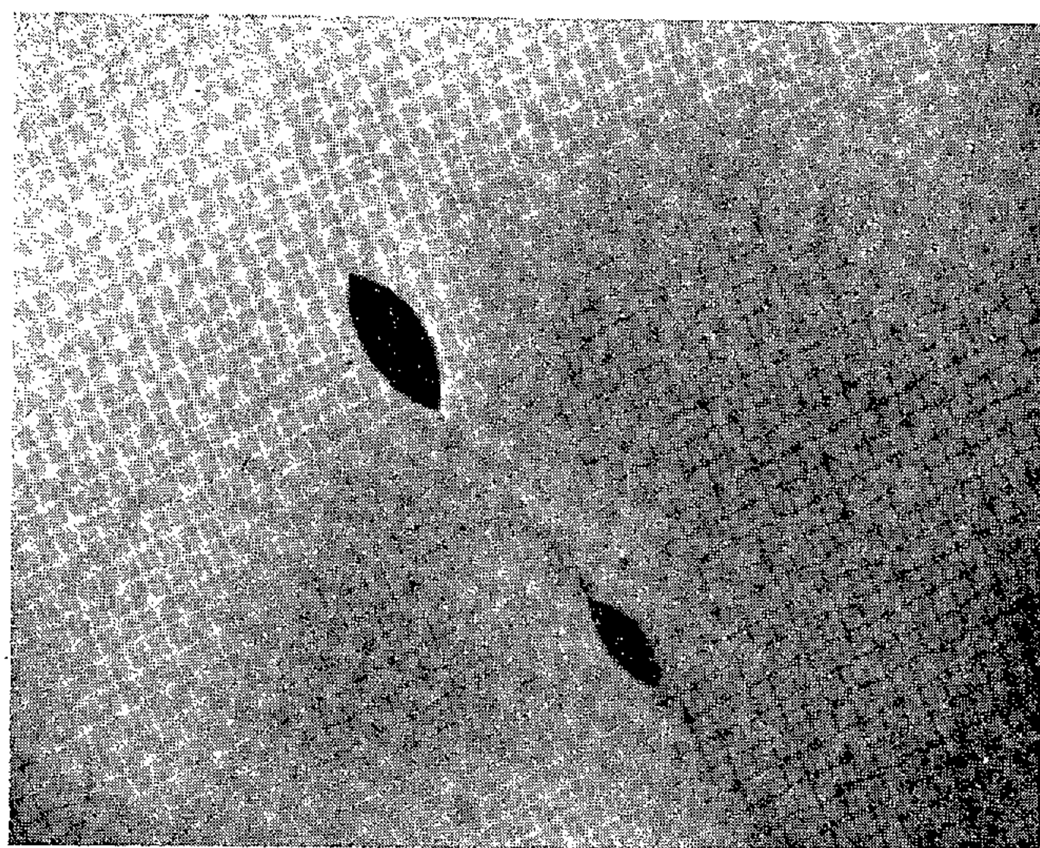


Fig. 1. — Micrographie électronique par transmission d'un échantillon de béryllium commercial coulé et filé. (G × 4 000.)

3° Si, après le traitement précédent, le même échantillon est porté 2 h à 1000°C, on retrouve après trempe, la teneur initiale en fer de la matrice ($400 \cdot 10^{-6}$ environ), mais cet élément n'est plus détectable dans les précipités riches en aluminium. Ceci indique certainement que le fer peut se rassembler dans l'aluminium ou retourner en solution dans la matrice, suivant la température, et explique la réversibilité de la réaction de précipitation observée par certains auteurs (1), (2). Enfin, la faible dimension des précipités contenant du fer excluait toute analyse quantitative à la microsonde de Castaing et rendait difficile leur étude aux rayons X. Pour préciser

leur composition et leur structure, on a étudié différents alliages, en particulier :

(a) Be + 10 % Al + 2 % Fe (les % étant en poids),
(b) Be + 1 % Fe,
(c) Be + 5 % Fe.

Les clichés de diffraction des rayons X obtenus sur l'alliage (a), aussi bien à l'état brut de coulée, qu'après traitement thermique (100 h à 700°C) révèlent l'existence de quatre raies très intenses pouvant correspondre à la phase Δ. De telles raies sont, par contre, absentes des spectres correspondant à (b) et (c) à l'état brut de coulée ou après traitement thermique. L'étude à la sonde électronique des précipités riches en fer observés sur l'alliage (a) met en évidence un composé probablement binaire Fe-Al, voisin de $Fe\text{-}Al_3$ dont la structure est compatible avec les raies de diffraction observées.

L'ensemble de ces résultats conduit à penser que les traitements thermiques effectués sur le béryllium commercial entre 650 et 800°C environ, ont pour effet de provoquer la diffusion des impuretés telles que le fer vers la phase aluminium (liquide) dans laquelle elles sont plus solubles que dans le béryllium. La ségrégation du fer, dans le béryllium de pureté commerciale ne serait pas contrôlée par un mécanisme de précipitation à partir d'une solution solide sursaturée, mais plutôt par les coefficients d'activité thermodynamique du fer dans l'aluminium liquide et le béryllium, et la diffusion du fer dans le béryllium. Ainsi, la teneur en fer de la matrice pourrait être réduite à une valeur très inférieure à la limite de solubilité, ce qui permettrait probablement d'augmenter la ductilité à chaud de la matrice dans des proportions importantes.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) P. Pointu, L. Espagno, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2365.

(2) A. Moore, *J. Mat. Nucl.*, 3, 1961, p. 113.

(3) A. Moore, F. Morrow, V. D. Scott et D. A. Cheer, *Conférence internationale sur le béryllium*, Londres, 16-18 octobre 1961.

(4) J. Sawkill, J. E. Meredith et A. E. Parsons, *Rapport Tube Investment*, Research Laboratories, n° 127, 1961.

*(Département de Métallurgie du C. E. A.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la carburation du fer de zone fondue par un mélange hydrogène-méthane.* Note (*) de MM. **Paul Gendrel** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude comparée des lois cinétiques de la carburation et de la solubilité du carbone en phase $\gamma$ entre un fer purifié par voie classique et un fer de zone fondue est un critère de la pureté de ce dernier.

Diverses observations antérieures nous ont permis de montrer que, lorsque le degré de pureté de l'alliage fer-carbone augmente, la vitesse de carburation dans l'austénite par un mélange méthane-hydrogène croît [1] en même temps que la solubilité du carbone de la solution solide en équilibre avec le graphite diminue [2].

Dans le présent travail, nous avons pu confirmer ces vues en procédant à des mesures comparatives entre un fer de départ dont la purification a été réalisée par traitement sous hydrogène, puis par fusion sous vide et un fer traité par la méthode de la zone fondue au laboratoire du C. N. R. S. de Vitry. Le premier, désigné par P, a un taux moyen de chaque impureté égal ou inférieur à $20.10^{-6}$, à l'exception du soufre ($30.10^{-6}$) et du cobalt ($100.10^{-6}$). Son taux d'oxygène est de $20.10^{-6}$. Dans le second, désigné par ZF, cette concentration en éléments étrangers est au plus égale à $7.10^{-6}$, à l'exception du nickel ($45.10^{-6}$). La teneur en oxygène est de $6.10^{-6}$.

Lorsque les éprouvettes ont la forme de tôles minces (0,2 mm d'épaisseur) et que la teneur en méthane est de peu supérieure à la concentration d'équilibre, on montre que le mécanisme de la carburation est régi par la vitesse de décomposition superficielle du gaz. A 1000°, celle-ci est environ 700 fois plus faible que la vitesse de diffusion interne du carbone. La vitesse résultante s'explicite sous la forme

$$\frac{dc}{dt} = K_1[CH_4] - K_3[C_{Fe\gamma}],$$

$K_1$ et $K_3$ sont des constantes, $[CH_4]$ la concentration en méthane dans la couche d'adsorption superficielle et $[C_{Fe_\gamma}]$ le taux de carbone de l'austénite, très sensiblement uniforme le long de l'axe de pénétration. A pression partielle gazeuse de méthane constante, la mesure de la vitesse initiale, soit

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{c=0} = K_1[CH_4],$$

mesurée à différentes températures, permet la mesure de l'énergie d'activation de la décomposition du gaz au contact du fer. Les courbes relatives aux deux nuances sont portées sur la figure 1. On observe que la vitesse initiale relative à ZF est plus élevée, soit 1,5 fois supérieure à 1000°.

Par contre, l'écart entre les énergies d'activation déterminées par la méthode des moindres carrés :

$$Q_{ZF} = 34\,265 \text{ cal/at-g}, \qquad Q_P = 32\,028 \text{ cal/at-g}$$

est faible. Ces déterminations sont très proches de celle concernant la décomposition du méthane au contact du nickel ([3]) (31000 cal/at-g).

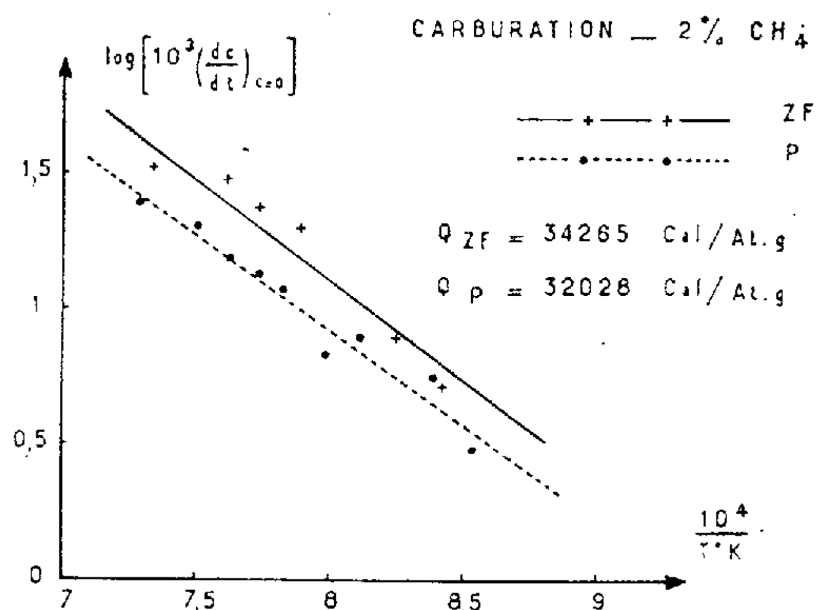



Fig. 1.

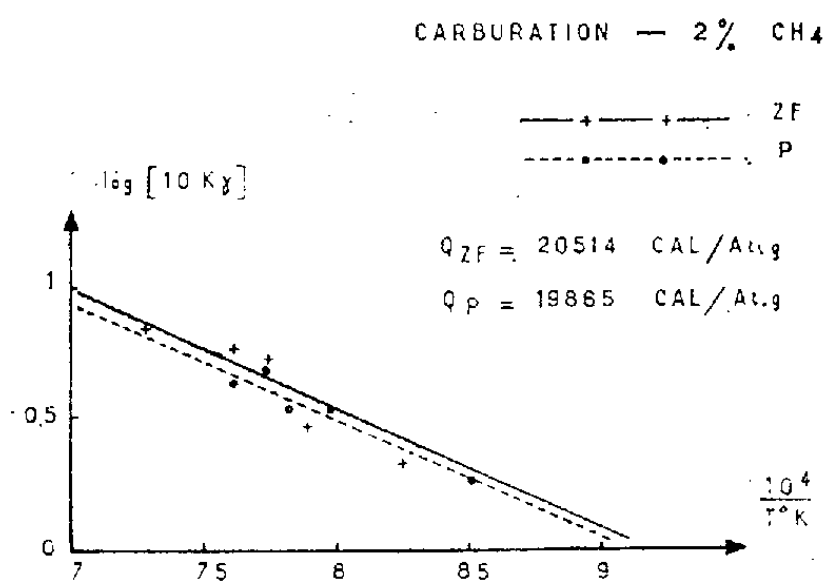



Fig. 2.

Sur la figure 2 sont portées les constantes $K_3$ mesurées à partir des pentes des droites $dc/dt = f(c)$. On observe encore des valeurs sensiblement plus élevées pour la nuance ZF, alors que les énergies d'activation de la réaction inverse :

$$Q_{ZF} = 20\,514 \text{ cal/at-g}, \qquad Q_P = 19\,865 \text{ cal/at-g}$$

restent très voisines.

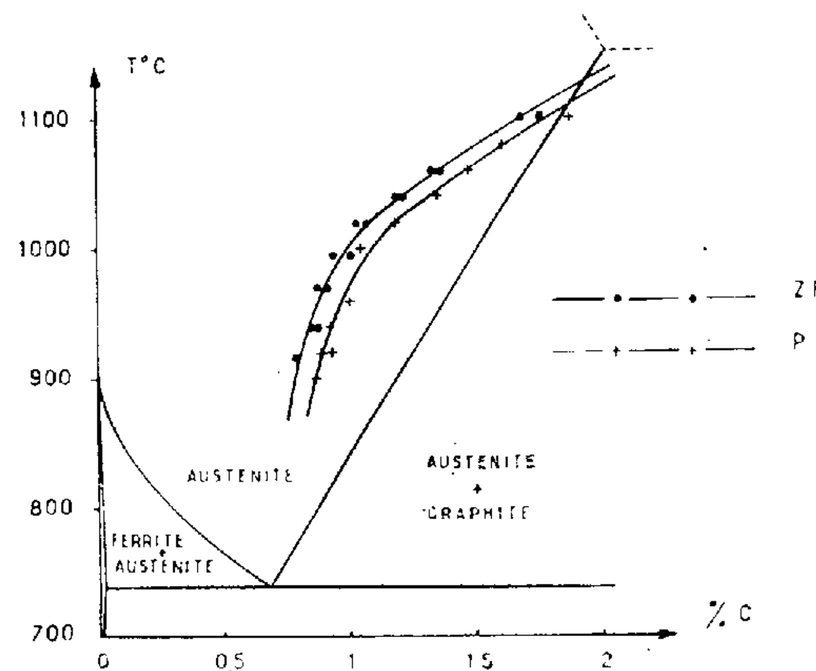



Fig. 3.

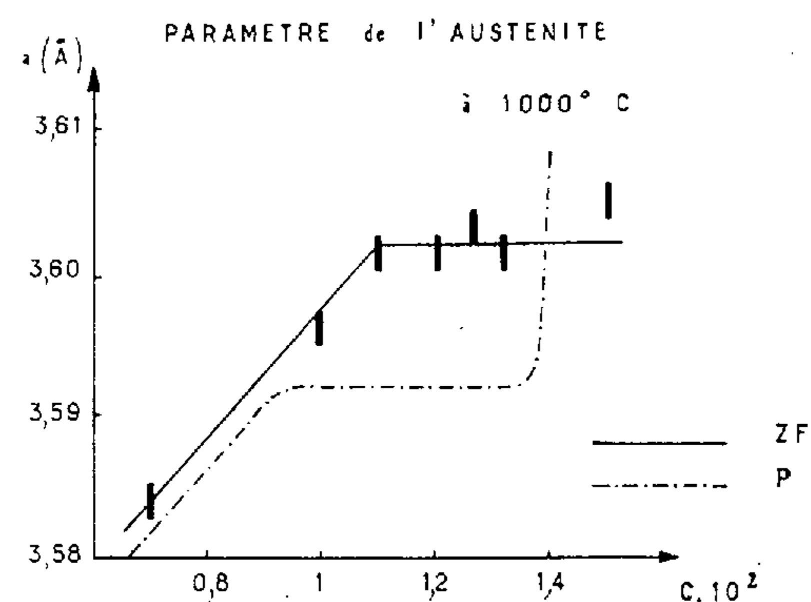



Fig. 4.

La plus grande pureté de l'alliage ZF se manifeste donc par une activité catalytique plus grande de celui-ci.

La solubilité maximale du carbone en phase $\gamma$, mesurable à partir des diagrammes de vitesse de carburation ou de décarburation est représentée sur la figure 3. L'austénite ZF dissout moins de carbone que

l'austénite P. Cette observation n'est pas surprenante si l'on sait déjà que la mobilité des dislocations est d'autant plus grande que le métal contient moins d'éléments étrangers; ce qui réduit ses imperfections cristallines et son aptitude à dissoudre divers éléments comme, par exemple, l'oxygène ([4]).

Nous avons vérifié ce dernier point en mesurant le paramètre *a* de la maille de l'austénite ZF après carburation à 1060° et recuit de 48 h à 1000°C (*fig.* 4). A cette température, la solubilité limite du carbone se situe bien au voisinage de 1 %, avec une valeur de *a* de l'austénite à l'équilibre toutefois plus élevée que pour l'alliage P traité dans les mêmes conditions (3,6020 contre 3,5920 Å), mais on n'observe pas, comme pour ce dernier ([5]), d'anomalie à 1,4 % C. Ceci justifie-t-il l'hypothèse de la formation dans P d'une phase carbone-oxygène empêchant momentanément la précipitation du graphite, phase qui n'apparaîtrait pas au cours du refroidissement à 1000° de ZF, étant donné que celui-ci contient environ quatre fois moins d'oxygène ?

Il serait nécessaire, nous semble-t-il, d'étudier ce phénomène plus en détail.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) P. GENDREL et L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 419.
([2]) P. GENDREL et L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 596.
([3]) M. KUBOKAWA, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 11, 1937, p. 82-96.
([4]) G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 18.
([5]) P. GENDREL, C. CRUSSARD et L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 276.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Particularités de structure d'un acier inoxydable du type* 18/8 *de pureté élevée.* Note (*) de MM. **Phu Sy Uy**, **Jean Montuelle** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours des recherches poursuivies au Laboratoire de Vitry sur les métaux et alliages de haute pureté, nous avons étudié les propriétés nouvelles d'un acier inoxydable du type 18/8 élaboré à partir de métaux purs. Nous envisageons ce problème sous deux aspects différents : celui de la structure micrographique qui fait l'objet de cette Note et celui des propriétés chimiques et électrochimiques, point qui sera exposé dans une prochaine publication.

Nous avons préparé plusieurs lingots d'acier inoxydable 18/8 de quelques centaines de grammes chacun. Les métaux de départ sont du fer électrolytique (dont l'impureté principale, le nickel, n'est pas gênante), du nickel électrolytique et du chrome aluminothermique. Ces éléments subissent, préalablement à la fabrication de l'alliage, un traitement de purification par fusion sous vide ou sous hydrogène en creuset de chaux très pure. L'alliage est ensuite fondu dans un four à induction sous un vide de $10^{-5}$ mm Hg puis coulé dans un creuset de zircone sous le même vide. Les microanalyses du carbone et de l'azote, en particulier, montrent que l'acier obtenu ne contient que $35.10^{-6}$ du premier élément et $40.10^{-6}$ du second.

Cet acier de haute pureté présente une particularité de structure tout à fait remarquable : il est toujours ferromagnétique à la température ambiante, quel que soit l'état sous lequel on le considère (brut de coulée, recristallisé ou écroui); on sait, par contre, que l'acier 18/8 technique est austénitique à la température ordinaire et qu'il est donc amagnétique, sauf toutefois dans l'état écroui où il peut être légèrement magnétique. Cette différence de comportement provient du fait que la structure de l'acier très pur n'est jamais constituée par de l'austénite à la température ambiante et que la phase $\gamma$ se transforme obligatoirement au cours du refroidissement. En fait, l'étude micrographique montre que cet acier est constitué par la phase $\alpha$ sous forme de fines aiguilles de martensite très caractéristiques (*fig.* 1). Le refroidissement de cet alliage à partir des températures élevées conduit, dans tous les cas, à la formation de cette structure martensitique. Nos résultats confirment donc les observations de Uhlig [1].

Diverses méthodes de la métallographie, comme l'emploi du microscope à platine chauffante ainsi que des analyses dilatométrique et thermomagnétique, nous ont permis de préciser la nature des transformations qui se produisent au cours des traitements thermiques de l'acier inoxydable de haute pureté. L'examen micrographique d'échantillons en voie de refroidissement montre parfaitement la formation très brutale d'aiguilles de martensite à une température voisine de 100°C. D'autre part, nous avons enregistré à l'aide d'un dilatomètre sous vide la courbe de dilatation diffé-

rentielle d'une éprouvette d'acier pur au cours d'un cycle de chauffage jusqu'à 1000°C, suivi d'un refroidissement à la vitesse de 150°/h (*fig.* 2). Au chauffage, la martensite se transforme en austénite; au refroidissement on observe une forte hystérésis de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, celle-ci se produisant brutalement à 120°C.

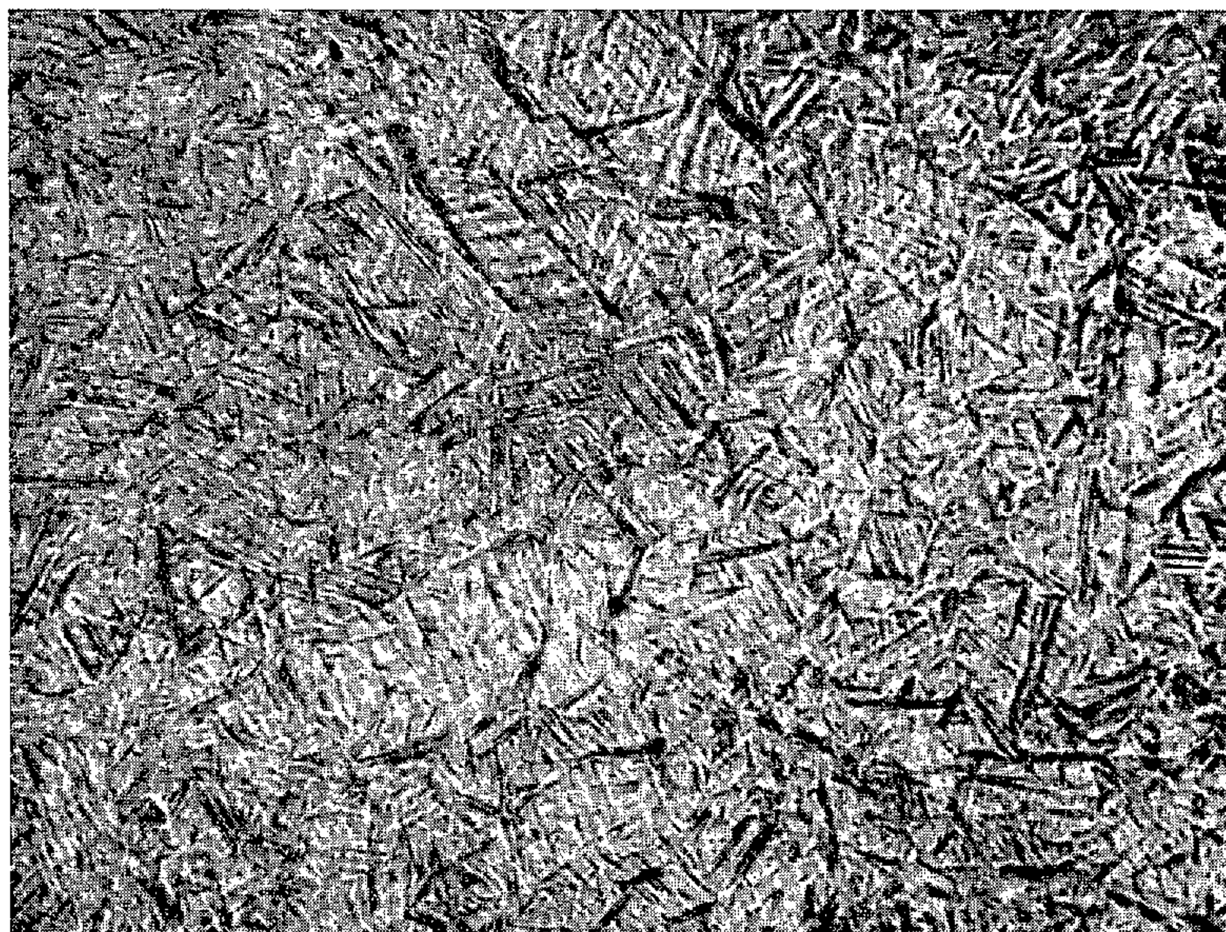


Fig. 1. — Micrographie de l'acier inoxydable de haute pureté après la transformation martensitique qui se produit au cours du refroidissement. (G × 280.)

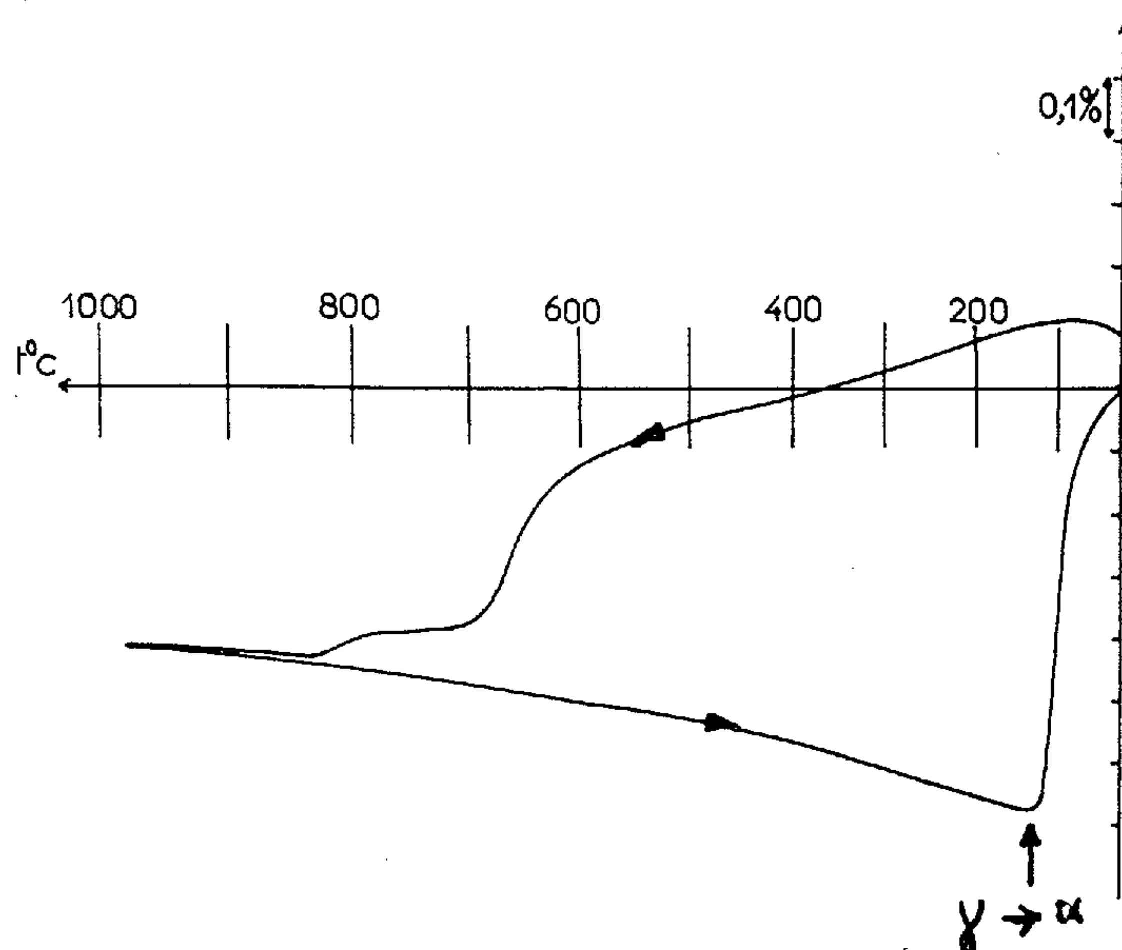



Fig. 2. — Courbe dilatométrique d'un échantillon d'acier de haute pureté. (En abscisse, la température et en ordonnée la dilatation différentielle). L'anomalie vers 120°C est due à la transformation martensitique.

*En conclusion*, nous montrons que les aciers inoxydables 18/8 de pureté élevée ont un comportement structural très différent de celui des aciers de pureté technique : à la température ambiante, les premiers sont martensitiques et magnétiques, les seconds sont habituellement austénitiques et amagnétiques. La structure austénitique des aciers techniques est donc une conséquence de la présence d'atomes étrangers. Uhlig attribue à l'azote un rôle spécial dans le maintien de la structure austénitique à la température ordinaire : cet élément empêcherait la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de se produire pendant le refroidissement (1). Des essais que nous avons faits ne semblent pas confirmer cette hypothèse; en effet, la nitruration d'aciers inoxydables de haute pureté ne nous a pas permis de garder la phase $\gamma$ à la température ambiante.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) H. H. Uhlig, *Trans. A. S. M.*, 30, 1942, p. 947.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Absorption ultrasonore de polymères vinyliques dans différents solvants.* Note (*) de MM. **Raoul Zana**, **Sauveur Candau** et **Roger Cerf**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les chutes d'absorption se produisent à la même fréquence dans les différents solvants. La fréquence de chute est d'autant plus élevée que la masse du groupement latéral est petite.

Nous poursuivons ici l'étude systématique de l'absorption des ultrasons dans les solutions de hauts polymères [1] à l'aide de la technique précédemment décrite [2]. Des chutes d'absorption anormalement rapides en fonction de la fréquence avaient été signalées pour des solutions benzéniques de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle, et nous avions souligné l'influence de la structure du motif élémentaire sur la fréquence inflexionnelle [1].

Pour éclaircir l'origine du phénomène, et préciser sa généralité, nous avons étudié dans plusieurs solvants différents polymères vinyliques [de formule générale $\left(-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$], ayant tous une masse moléculaire M de l'ordre de 100 000. Les solvants utilisés ne présentent pas de relaxation dans le domaine de fréquence envisagé ici; $\alpha_0/N^2$ ($\alpha_0$, absorption du solvant N, fréquence) est donc constant.

1. *Influence du solvant.* — Les différents polymères vinyliques ont fourni des résultats analogues, qui seront illustrés ici par l'exemple d'un échantillon de polystyrène préparé par la méthode de Szwarc, donc sensiblement monodispersé (de masse moléculaire M = 60 000).

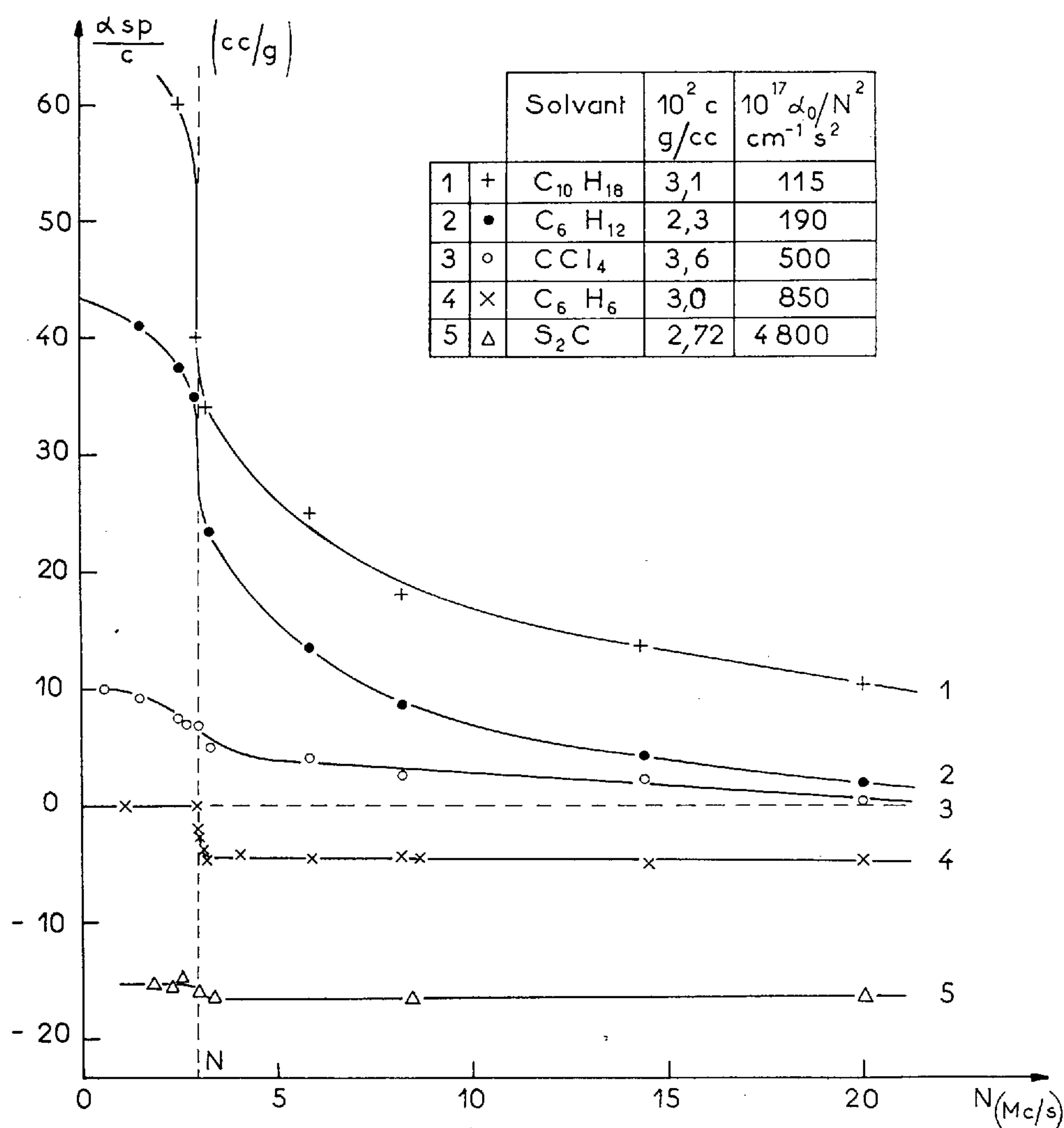
La figure montre les variations de $\alpha_{sp}/c$ ($\alpha_{sp}$, absorption spécifique, $c$, concentration en grammes par centimètre cube) pour les solvants suivants: sulfure de carbone, benzène, tétrachlorure de carbone, cyclohexane et décaline. Pour chaque solution la concentration $c$ est telle que $\alpha_{sp}/c$ ne diffère pas de sa limite $[\alpha]$ pour $c \to 0$. Cette condition est réalisée lorsque $c$ est inférieure à une limite comprise entre 3,5 et 5,5 % selon la nature du solvant. Soulignons que, par ailleurs, la fréquence inflexionnelle $N^*$ reste indépendante de $c$ même si $c$ dépasse la limite précédente. On observe que :

*a.* la fréquence inflexionnelle $N^*$ est indépendante de la nature du solvant;

*b.* la décroissance de $\alpha_{sp}/c$ est plus ou moins rapide selon la nature du solvant. Ainsi la décroissance dans le tétrachlorure de carbone est pratique-

ment celle d'une courbe classique de relaxation à un seul temps de relaxation; dans le benzène, la décaline et le cyclohexane la décroissance est beaucoup plus rapide et, en particulier, dans le benzène, on retrouve la courbe en escalier déjà signalée ([1]), ([2]);

*c.* la grandeur de la chute de $\alpha_{sp}/c$ entre 1,5 et 20 Mc dépend de la nature du solvant, mais semble uniquement déterminée par la valeur de son absorption $\alpha_0$.




| | | Solvant | $10^2$ c g/cc | $10^{17}\alpha_0/N^2$ cm$^{-1}$ s$^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | + | $C_{10}H_{18}$ | 3,1 | 115 |
| 2 | • | $C_6H_{12}$ | 2,3 | 190 |
| 3 | ○ | $CCl_4$ | 3,6 | 500 |
| 4 | × | $C_6H_6$ | 3,0 | 850 |
| 5 | Δ | $S_2C$ | 2,72 | 4800 |

2. *Influence de la structure du chaînon.* — Dans le tableau, $m_R$ désigne la masse du groupement latéral R. On observe une corrélation entre les valeurs de N* et de $m_R$ : N* augmente lorsque $m_R$ diminue.

Cette règle n'est d'ailleurs pas absolument rigoureuse (noter l'inversion polychlorure de vinyle — polyacétate de vinyle, due vraisemblablement à l'électronégativité de l'atome de chlore); par suite, le paramètre qui déter-

mine la valeur de N* n'est probablement pas la masse $m_R$ elle même, mais une grandeur liée à $m_R$.

| Polymère. | R. | $m_R$. | N* (Mc/s). |
|---|---|---|---|
| Polyvinylcarbazole | —N (carbazolyle) | 166 | 2,7 |
| Polyvinylpyrolidone | $-N\langle^{C(=O)-CH_2}_{CH_2-CH_2}$ | 84 | 2,7 |
| Polystyrène | —C$_6$H$_5$ | 77 | 3 |
| Polyvinylisobutyléther | $-O-CH_2-CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$ | 73 | 3,6 |
| Polyacétate de vinyle | $-O-C\langle^{CH_3}_{O}$ | 59 | 7,7 |
| Polyvinyléthyléther | $-O-C_2H_5$ | 45 | 12 |
| Polychlorure de vinyle | —Cl | 35,5 | 9 |

*Conclusion.* — *a.* L'existence de chutes d'absorption plus rapides que celles résultant d'une courbe de relaxation classique est confirmée, de même que le caractère intramoléculaire du phénomène responsable de ces chutes rapides.

*b.* La fréquence N* étant indépendante de la nature du solvant, donc de l'encombrement des molécules qui le constituent, le phénomène doit affecter des parties limitées de la chaîne [on notera que cette conclusion n'est pas incompatible avec la variation de N* en fonction de la masse moléculaire M signalée précédemment ([1])].

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) S. Candau, R. Zana et R. Cerf, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2229.

([2]) R. Cerf, R. Zana et S. Candau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 681.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réactions de substitution carbanionique sur le chlorure de polyvinyle.* Note (*) de MM. **Anastasios Dondos** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

Le remplacement progressif des atomes de chlore du chlorure de polyvinyle par des groupes diphénylméthyle, triphénylméthyle ou fluorényle, sous l'action des dérivés lithiés de ces radicaux, s'accompagne de ruptures de la chaîne macromoléculaire nettes, mais peu fréquentes comparées à la réaction principale.

Dans une Note précédente [1] en collaboration avec l'un de nous, il a été signalé que l'action des composés organométalliques conduit soit à une substitution nucléophile sur l'atome de carbone porteur de l'halogène, soit à une déshydrohalogénation. L'importance de ces deux réactions dépend de la basicité du carbanion, ainsi que de la nature du cation. Si le carbanion est stabilisé par deux groupes phényle, seule la réaction de substitution a lieu.

Dans le présent travail, nous avons étudié la réaction de substitution du chlorure de polyvinyle par les dérivés lithiés ou sodés du diphénylméthane, du triphénylméthane et du fluorène. Nous avons cherché en particulier à pousser le plus loin possible la réaction de substitution avec l'espoir de préparer ainsi des polymères nouveaux, tels que le polydiphényl-3.3 propène-1. Il nous a paru utile, d'autre part, d'examiner si la réaction de substitution ne s'accompagne pas de ruptures dans la chaîne macromoléculaire.

Les composés organométalliques cités plus haut ont été préparés en milieu tétrahydrofuranne (THF) par la réaction de métallation décrite par Normant et Angelo [2]. La réaction de ces divers composés carbanioniques sur le chlorure de polyvinyle a été effectuée en solution dans le THF, sous atmosphère inerte; l'addition de l'organolithien doit être suffisamment lente pour que celui-ci ne se trouve jamais en excès important dans le milieu réactionnel. La plupart des expériences ont été conduites à température ordinaire, puis, en fin d'addition à 40-50°C. Les solutions prélevées de temps à autre, au cours d'une même expérience, ont été précipitées dans le méthanol; sur chacun de ces précipités, filtré, lavé et séché, nous avons déterminé le chlore et mesuré, en solution dans le THF, la viscosité intrinsèque ainsi que la masse moléculaire moyenne, par diffusion de la lumière.

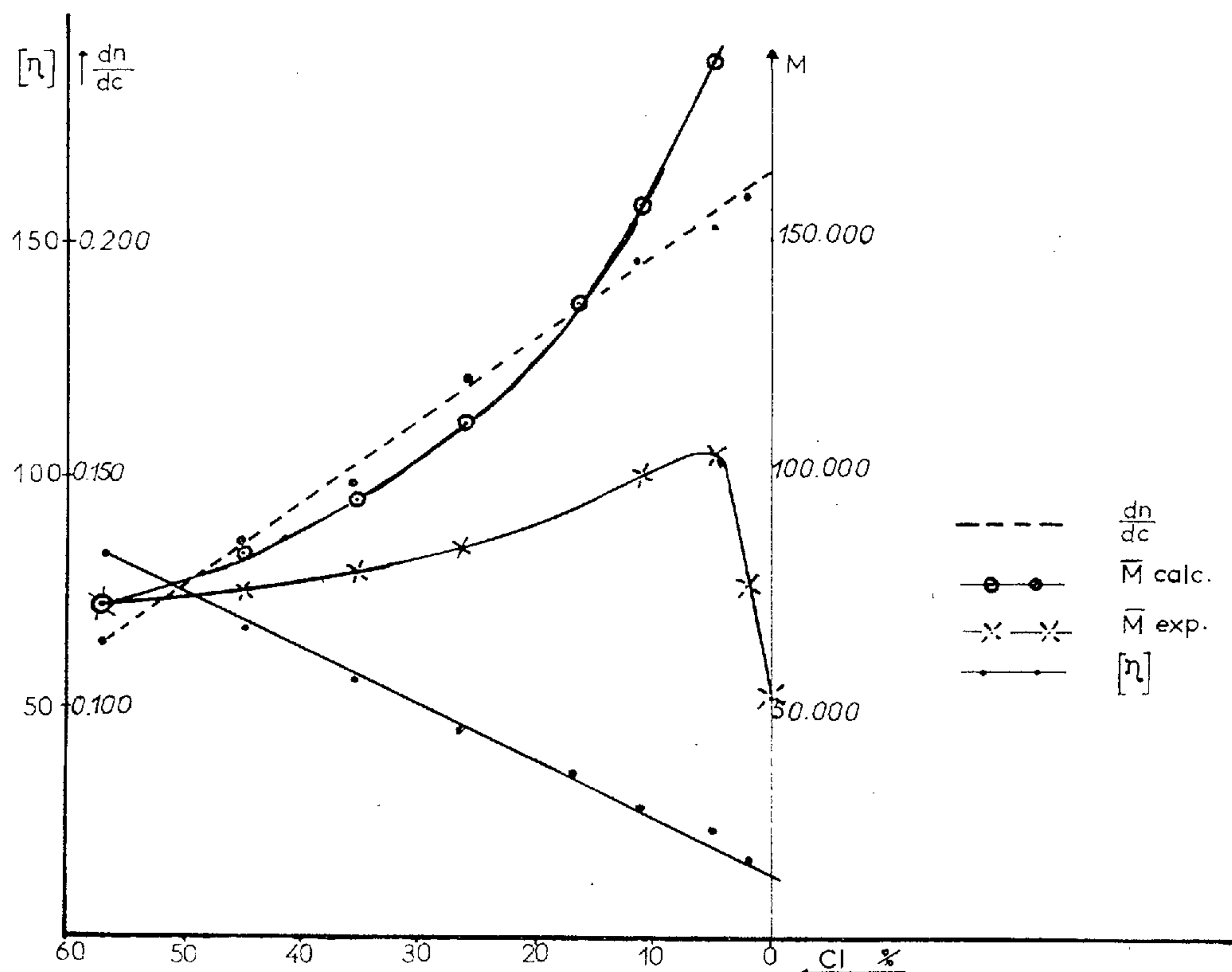
Les résultats d'une expérience typique sont portés au tableau I. Outre les valeurs de la teneur en chlore, de la viscosité intrinsèque et de la masse moléculaire, nous y avons indiqué les valeurs de l'incrément d'indice dans le THF, ainsi que les taux de substitution calculés à partir de la teneur en chlore et le rapport de la masse moléculaire expérimentale à la masse

moléculaire calculée à partir de celle du CPV initial et du taux de substitution.

TABLEAU I.

*Action du diphénylméthyllithium sur le CPV à température ordinaire.*

| Produit. | Cl %. | Taux de substitution (%). | $[\eta]_{THF}$. | $\overline{M}_{exp}$ | $\frac{\overline{M}_{exp}}{\overline{M}_{calc}}$. | $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{THF}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CPV initial......... | 56,8 | 0 | 81 | 72 000 | 1 | 0,114 |
| Prélèvement 1...... | 44,75 | 8,0 | 67 | 75 000 | 0,89 | 0,135 |
| » 2...... | 35,79 | 16,0 | 56 | 79 500 | 0,83 | 0,148 |
| » 3...... | 26,74 | 26,5 | 43 | 84 500 | 0,75 | 0,172 |
| » 4...... | 16,92 | 43,1 | 37 | – | – | 0,183 |
| » 5...... | 11,12 | 57 | 29 | 100 000 | 0,63 | 0,196 |
| » 6...... | 4,62 | 78,5 | 24 | 105 000 | 0,55 | 0,203 |
| Produit final, 7..... | 2,05 | 90 | 18 | 77 000 | 0,37 | 0,210 |




Le produit final contient ici encore 2 % de chlore, mais dans d'autres expériences nous sommes arrivés à des produits qui en sont pratiquement exempts (exemple, n° 634 B : Cl % = traces; $dn/dc$ = 0,215; M = 53 000).

Notons que la viscosité intrinsèque ne peut constituer un critère valable pour l'étude de la dégradation. En effet, la substitution modifie la nature chimique de la chaîne, c'est-à-dire à la fois ses configurations et les

interactions entre le solvant et le soluté. La viscosité intrinsèque est affectée par ces facteurs autant que par la diminution de la masse moléculaire qui résulte de la réaction de dégradation concomitante.

L'examen de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° La substitution de l'halogène du CPV par les différents réactifs considérés s'effectue aisément. Elle peut prendre un caractère quantitatif. Les valeurs du taux de substitution peuvent être calculées aussi bien à partir de la teneur en chlore résiduel qu'à partir de l'incrément d'indice dans le THF.

2° La réaction de substitution s'accompagne, dès le début, de ruptures de la chaîne macromoléculaire; celles-ci sont plus nombreuses quand la température est plus élevée. Lorsque le taux de substitution approche de 100 % les produits présentent des masses moléculaires 3 à 4 fois plus faibles que celles qu'on pouvait attendre.

L'action du fluorényllithium et du triphénylméthyllithium sur le CPV est très semblable à celle du diphénylméthyllithium. Relevons cependant que dans le cas du fluorényllithium la diminution de la masse moléculaire est un peu moins importante (exemple, n° 655 : Cl % = 12,3; $\overline{M}$ = 120 000; $[\eta]_{THF}$ = 33,5).

D'autre part, les produits obtenus par action de triphénylméthyllithium sont colorés, ce qui rend malaisées les mesures de diffusion de la lumière. L'origine de cette coloration, due à la formation de doubles liaisons conjuguées n'a pu encore être expliquée de façon plausible, car il ne devrait pas y avoir ici de déshydrohalogénation, ce carbanion étant une base très faible.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

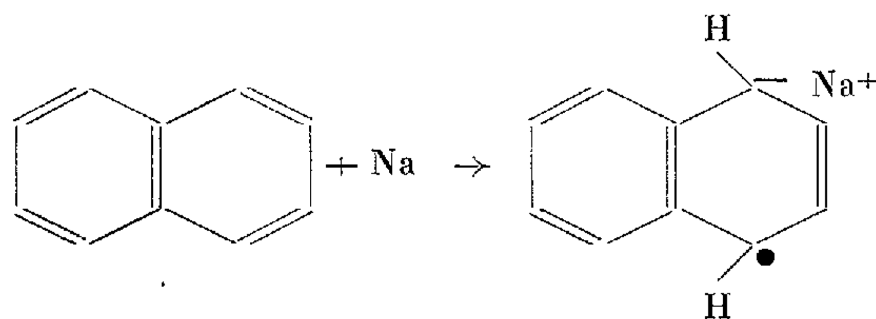
(1) J. P. Roth, P. Rempp et J. Parrod, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2356.
(2) M. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 354.

*(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin).*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Métallation de polymères et de copolymères du α-vinylnaphtalène.* Note de MM. **Jean Golé** et **Gilbert Goutière**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Le α-vinylnaphtalène soigneusement purifié peut conduire, par voie radicalaire et par voie anionique, à des polymères de masses moléculaires appréciables. On a également préparé divers types de copolymères avec le styrène (copolymères statistiques, copolymères séquencés). Tous ces composés macromoléculaires donnent, en solution dans le tétrahydrofuranne, des composés d'addition colorés avec les métaux alcalins.

La propriété que possède le noyau naphtalène de fixer par addition les métaux alcalins a été signalée par divers auteurs (1), (2), en particulier par Scott (3) et a été, depuis, largement utilisée par Szwarc et ses collaborateurs (5), pour obtenir des catalyseurs anioniques de polymérisation. Elle peut se traduire, d'après Paul Lipkin et Weissmann (4) par la formation d'un ion-radical coloré en vert :




Nous nous sommes proposés principalement de reproduire ces réactions sur des polymères comportant de nombreux noyaux naphtyle. Notre choix s'est donc porté tout naturellement sur le poly-α-vinylnaphtalène.

Le monomère a été préparé par addition de l'acétaldéhyde sur le dérivé magnésien de l'α-bromonaphtalène, et par déshydratation de l'alcool secondaire formé. Nous avons effectué cette dernière opération sous l'influence du sulfate acide de potassium fondu, en présence d'hydroquinone et sous vide. La température de déshydratation est de l'ordre de 200°; le produit passe à 135-138° sous 15 mm, mais il est nécessaire de le redistiller une ou plusieurs fois pour obtenir de bons résultats dans la polymérisation.

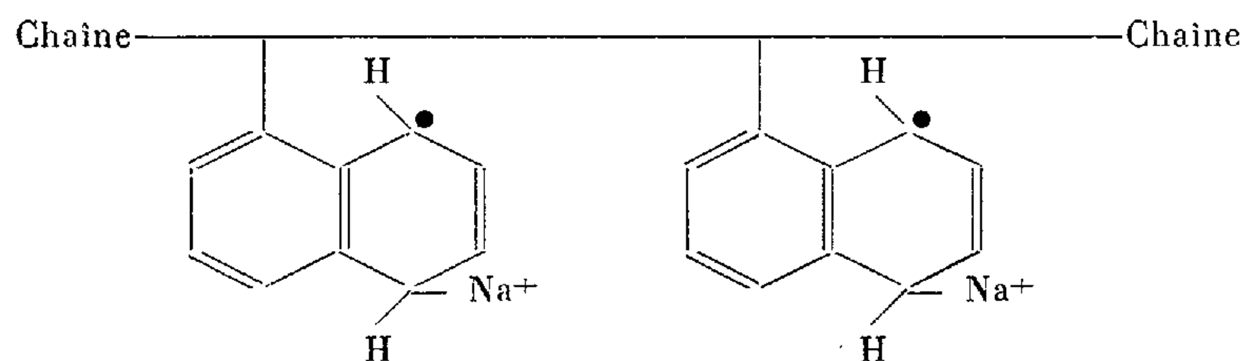
Celle-ci a déjà été effectuée par divers auteurs (6). Price Halpen et Sing Tuh Woong (7) en ont fait l'étude cinétique. Koton (8) a réalisé l'opération sur l'influence de la lumière. Les résultats ne font pas état des masses moléculaires obtenues. De notre côté, nous avons polymérisé le α-vinylnaphtalène en émulsion, sous l'influence des radicaux libres provenant du couple oxydoréducteur persulfate de potassium-sulfate ferreux, en présence d'un régulateur de chaînes tel que le laurylmercaptan. L'eau avait été auparavant débarrassée de son oxygène par ébullition et barbotage d'azote. Le récipient contenant l'émulsion était purgé d'air et la polymérisation se poursuivait à 50° avec agitation et sous atmosphère inerte. Nous nous sommes arrêtés à un degré de conversion de l'ordre de 80 %. Des mesures de diffusion de lumière effectuées sur le dernier échantillon indiquent une masse moléculaire de 140 000.

La même méthode a été appliquée à un mélange équimoléculaire de styrène et de α-vinylnaphtalène. Nous avons obtenu, avec un degré de conversion de 80 %, un copolymère statistique de masse moléculaire de 250 000, déterminée par diffusion de lumière.

Nous avons ensuite essayé de préparer par voie anionique l'homopolymère en utilisant la méthode dite des « polymères vivants » de Szwarc (9). Nous avons suivi à cet égard la méthode préconisée par Mukherjea et Rempp (10), en employant comme catalyseur le phénylisopropylpotassium. Le catalyseur, mis en solution dans le tétrahydrofuranne sec, sous atmosphère d'argon, présente une coloration rouge vif. On en introduit une quantité calculée dans le ballon à réaction contenant du tétrahydrofuranne sec. Le monomère est alors introduit goutte à goutte. La coloration, dès les premières gouttes, passe du rouge au violet, ce qui indique une modification de la nature du carbanion; la viscosité du mélange augmente notablement. Le polymère « vivant » obtenu est désactivé par l'alcool méthylique, puis précipité dans un excès de ce même réactif. Le polymère obtenu était de petite masse moléculaire, la quantité de catalyseur ayant été choisie pour avoir une masse moléculaire moyenne d'environ 20 000 (11).

La méthode des polymères « vivants » de Szwarc est la méthode d'élection pour la préparation de copolymères séquencés [(9), (10)]. C'est pourquoi nous avons songé à préparer un copolymère comportant une séquence de styrène suivie d'une séquence de α-vinylnaphtalène. On prépare donc un polystyrène « vivant » par le phénylisopropylpotassium; le α-vinylnaphtalène est alors versé. Comme précédemment, la coloration vire du rouge au violet (11). Nous obtenons ainsi un copolymère séquencé dont nous étudierons certaines propriétés dans une prochaine publication.

Nous avons alors procédé aux essais de fixation des métaux alcalins sur les polymères et copolymères précédents. L'opération se fait d'une manière analogue à la sodation du naphtalène. Le polymère, soigneusement desséché, est introduit dans le tétrahydrofuranne sec sous atmosphère d'argon. Après dissolution, on ajoute une certaine quantité de sodium ou de potassium fraîchement coupé sous hexane sec. La réaction est assez rapide avec le potassium, beaucoup moins avec le sodium; elle conduit à une masse vert foncé. La viscosité du milieu augmente énormément au cours de la fixation du métal. On peut attribuer au produit obtenu la formule suivante :



Nous avons déterminé par des dosages le nombre de noyaux naphtyle ayant subi la métallation, et ceci par deux méthodes :

1° Par dosage acidimétrique direct d'une solution aqueuse obtenue par précipitation du polymère dans l'eau distillée.

2° Par fixation d'anhydride carbonique sur le polymère sodé. Comme l'ont montré Price et ses collaborateurs (7), chaque noyau sodé conduit à un acide dihydronaphtalènedicarboxylique. Nous avons alors dosé les fonctions acides contenues dans le polymère.

Ainsi, pour l'homopolymère de masse moléculaire 140 000 signalé plus haut, la deuxième méthode conduit à estimer à environ 80 à 90 % le nombre des noyaux ayant subi la métallation. Pour les copolymères statistiques, la première méthode conduit à un taux de métallation de 60 %.

Notre étude a donc abouti à la préparation des polymères et de copolymères du α-vinylnaphtalène, qui se caractérisent surtout à nos yeux par leur faculté de fixer les métaux alcalins. Ils forment ainsi des polymères-polycarbanions, et ceci leur confère des propriétés intéressantes qui feront l'objet d'autres publications.

(1) SCHLENK et BERGMANN, *Ann. Chem.*, 463, 1928, p. 84.

(2) WOOSTER et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1931, p. 179-187.

(3) SCOTT, WALKER et HANSLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2442.

(4) P. LIPKIN et WEISSMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 116.

(5) SZWARC et coll., *passim.*

(6) A. V. GOLUBEVA, N. F. USMANOVA et A. A. VANSHEIDT, *J. Polym. Sc.*, 52, 1961, p. 63; SHOZO, YURA et TETSU ONO, *J. Chem. Soc. Japan* (*Sect. Ind.*), 51, p. 152.

(7) PRICE, HALPEN et SING TUH WOONG, *J. Polym. Sc.*, 11, p. 575-582.

(8) KOTON, *J. Polym. Sc. U. R. S. S.*, 30, p. 3141.

(9) SZWARC, *Makromol. Chem.*, 35, 1960, p. 132; SZWARC, *Nature*, 178, 1956, p. 1168; SZWARC, *Adv. Polym. Sc.*, 2, 1960, p. 275.

(10) MUKHERJEA et REMPP, *J. Chem. Phys.*, 1959, p. 94.

(11) Ces essais ont été effectués au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg avec la collaboration de M. Rempp.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire
de l'Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique et activité auxinique de dérivés chlorés de l'acide phénoxyacétique.* Note (*) de MM. **André Julg** et **Maurice Cocordano**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu que la croissance des végétaux est sous l'étroite dépendance de certaines substances chimiques, appelées *auxines*. L'expérience n'a, jusqu'ici, pas encore permis d'élucider complètement le mécanisme de leur action; plusieurs hypothèses ont été invoquées, mais aucune ne semble rendre compte de l'ensemble des faits expérimentaux ([1]). Encouragés par les résultats remarquables obtenus par la mécanique ondulatoire dans des domaines un peu analogues comme celui de l'activité cancérogène des substances chimiques ([2]), nous nous sommes proposés d'étudier la structure électronique des auxines et de trouver une corrélation entre leur activité et certaines de leurs caractéristiques électroniques. Le problème a déjà été envisagé sous cet aspect par Fukui et ses collaborateurs ([3]), pour certaines substances, mais aucun résultat entièrement positif ne paraît avoir été obtenu.

Ces substances appartiennent à divers groupes chimiques. Il nous a fallu choisir pour commencer la famille des dérivés chlorés de l'acide phénoxyacétique.

Nous avons employé pour cette étude la théorie des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques dans son approximation classique, laquelle, malgré son caractère empirique, a l'avantage de conduire par des calculs relativement simples à des résultats qualitatifs excellents. On sait d'ailleurs que des méthodes plus perfectionnées permettent de justifier les hypothèses sur lesquelles repose cette théorie ([4]).

Nous avons adopté les paramètres suivants :

1° Intégrales coulombiennes :

$\alpha + 0,1\,\beta$ pour les atomes de carbone substitués par un atome de chlore;
$\alpha$ pour tous les autres;
$\alpha + 1,7\,\beta$ pour les atomes de chlore;
$\alpha + 2\,\beta$ pour l'atome d'oxygène.

2° Intégrales d'échanges :

$\beta$ entre deux atomes de carbone adjacents (substitués ou non);
$0,9\,\beta$ entre l'atome d'oxygène et l'atome de carbone adjacent;
$0,85\,\beta$ entre un atome de chlore et l'atome de carbone adjacent;
0 pour les atomes non adjacents.

Les atomes du cycle benzénique ont été numérotés de 1 à 6 à partir du carbone porteur du groupement —O—$CH_2$—$CO_2H$. Nous avons étudié les dérivés suivants, rangés ici par ordre *d'activité croissante* [1] :

| | Acide. | Activité. |
|---|---|---|
| (I) | 3.5-dichlorophénoxyacétique | Nulle |
| (II) | 2.6-dichlorophénoxyacétique | Extrêmement faible |
| (III) | 2.4.6-trichlorophénoxyacétique | Très faible |
| (IV) | Phénoxyacétique | Faible |
| (V) | 2-chlorophénoxyacétique | » |
| (VI) | 5-chlorophénoxyacétique | Moyenne |
| (VII) | 4-chlorophénoxyacétique | » |
| (VIII) | 2.4-dichlorophénoxyacétique | Forte |
| (IX) | 2.4.5-trichlorophénoxyacétique | » |

Le tableau qui suit résume les résultats obtenus. Nous y avons indiqué les charges électroniques π des atomes de carbone : $q_r$, les indices de valence libre de ces sommets : $I_r = \sqrt{3} - \sum_{s\ \text{adj.}} l_{rs}$ ($l_{rs}$ étant l'indice de liaison π entre les atomes $r$ et $s$ adjacents), ainsi que les sommes des indices de valence libre : $I_2 + I_5$ et $I_3 + I_6$.

| COMPOSÉS | $q_1$ | $q_2$ | $q_3$ | $q_4$ | $q_5$ | $q_6$ | $I_1$ | $I_2$ | $I_3$ | $I_4$ | $I_5$ | $I_6$ | $I_2+I_5$ | $I_3+I_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 0,941 | 1,113 | 0,982 | 1,107 | 0,982 | 1,113 | 0,170 | 0,451 | 0,165 | 0,450 | 0,165 | 0,451 | 0,616 | 0,616 |
| II | 1,007 | 1,031 | 1,061 | 1,032 | 1,061 | 1,031 | 0,222 | 0,198 | 0,426 | 0,403 | 0,426 | 0,198 | 0,624 | 0,624 |
| III | 1,031 | 1,029 | 1,096 | 1,015 | 1,096 | 1,029 | 0,232 | 0,196 | 0,448 | 0,179 | 0,448 | 0,196 | 0,644 | 0,644 |
| IV | 0,944 | 1,050 | 0,997 | 1,037 | 0,997 | 1,050 | 0,174 | 0,421 | 0,397 | 0,406 | 0,397 | 0,421 | 0,818 | 0,818 |
| V | 0,974 | 1,030 | 1,035 | 1,035 | 1,025 | 1,050 | 0,198 | 0,197 | 0,418 | 0,403 | 0,403 | 0,419 | 0,600 | 0,837 |
| VI | 0,943 | 1,077 | 0,996 | 1,071 | 0,983 | 1,088 | 0,173 | 0,428 | 0,396 | 0,429 | 0,167 | 0,442 | 0,595 | 0,838 |
| VII | 0,969 | 1,047 | 1,032 | 1,019 | 1,032 | 1,047 | 0,184 | 0,420 | 0,419 | 0,182 | 0,419 | 0,420 | 0,839 | 0,839 |
| VIII | 0,999 | 1,028 | 1,070 | 1,017 | 1,059 | 1,048 | 0,207 | 0,198 | 0,441 | 0,181 | 0,427 | 0,418 | 0,625 | 0,859 |
| IX | 0,997 | 1,053 | 1,069 | 1,040 | 1,045 | 1,085 | 0,205 | 0,210 | 0,448 | 0,214 | 0,201 | 0,430 | 0,411 | 0,878 |

Il résulte de ce tableau que l'activité auxinique varie dans le même sens que la somme des indices de valence libre des sommets 3 et 6. On est donc amené à penser que la molécule d'auxine, peut-être déjà fixée par son groupement acide sur le substrat cellulaire [5], se couche sur celui-ci

et s'y attache, au moins temporairement, non pas comme il est postulé généralement en *un* point mais en *deux* : les sommets 3 et 6. Probablement, la fixation est assurée par l'intermédiaire d'un atome volumineux tel celui de soufre des molécules de cystéine présentes dans les cellules et qu'on soupçonne depuis longtemps d'intervenir dans le mécanisme (5). Ce dérivé intermédiaire est instable, une des liaisons C—S du pont se rompt, probablement celle qui correspond à l'atome de carbone possédant l'indice de valence libre le moins élevé dans la molécule initiale. L'atome de carbone sur lequel reste attachée la molécule de cystéine, ainsi que l'atome de soufre, reprennent leurs hybridations primitives en libérant les hydrogènes qu'ils portaient; ce départ étant facilité par la présence de systèmes enzymatiques et oxydo-réducteurs du milieu cellulaire qui transfèrent ces hydrogènes.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) *Voir* par exemple : J. Ricard, *La croissance des végétaux*, Presses Universitaires, Paris, 1960.

(2) *Voir* par exemple : A et B. Pullman, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, 1955, Masson, Paris.

(3) K. Fukui, C. Nagata et T. Yonezawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2267.

(4) A. Julg, *Status of quantum chemistry*, Tetrahedron, 1962, (sous presse).

(5) C. Hansch et R. M. Muir, *in* J. Ricard, *loc. cit.*

(*Laboratoire de Chimie théorique*
et *Laboratoire de Chimie physiologique B. M. P. V.*
*Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le degré d'hydratation des oxalates de calcium et l'influence du chlorure ferrique sur la formation de ces composés.* Note de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Jacqueline Laniepce**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des réactions en milieu aqueux de l'acide oxalique ou de l'oxalate de sodium et du chlorure de calcium a permis de délimiter les zones de formation des trois hydrates de l'oxalate de calcium en fonction de la concentration en ions $C_2O_4^{--}$ et $Ca^{++}$ et du pH (1).

Le *trihydrate* précipite à l'état de pureté en milieu très acide (zone 3) et s'y maintient au moins pendant quelques heures. Il se laisse séparer par filtration, laver à l'eau, à l'alcool et l'éther. La moyenne des résultats analytiques relatifs à six préparations a donné 3,00 $\pm$ 0,03 pour le rapport stœchiométrique de l'eau au calcium.

La *weddellite*, dont la zone de formation (2) est très étendue, précipite en grains très fins qui ne peuvent être débarrassés du sodium et du chlore qu'ils adsorbent, même après lavage prolongé à l'eau pure ou légèrement chlorhydrique ou oxalique. Nous avons pu obtenir ce composé bien cristallisé en faisant intervenir le chlorure ferrique.

D'après certains auteurs, les sels ferriques empêchent la précipitation des sels de calcium. En effet, en présence d'une quantité suffisante de chlorure ferrique, les solutions d'acide oxalique et d'oxalate de sodium donnent des liqueurs vertes complexes qui retiennent le calcium à l'état dissous pendant plusieurs mois à l'obscurité. Si l'on diminue la concentration en sel ferrique, il y a précipitation lente d'oxalate de calcium, dont les premières fractions sont le plus souvent mélangées d'un oxalate ferrique rouille.

Les hydrates de l'oxalate de calcium apparaissent dans des conditions de concentration en ions $Ca^{++}$ et $C_2O_4^{--}$ et de pH analogues à celles qui provoquent leur apparition en l'absence de sels ferriques. Toutefois, les ions $Ca^{++}$ étant en excès, la réaction s'oriente vers la formation de la weddellite dans les zones intermédiaires où les trois hydrates peuvent se former simultanément. Par exemple, la concentration étant 0,5 M en chlorure de calcium, la weddellite précipite de pH 0,45 à 3, alors qu'en l'absence de sels ferriques nous avions obtenu des mélanges de weddellite et de monohydrate ou de trihydrate (1). Par ailleurs, la weddellite obtenue est stabilisée, elle peut en effet se conserver pendant un mois dans les solutions de molarité 0,5 en $CaCl_2$ et 0,005, 0,006 et 0,013 en $FeCl_3$, alors que, sans chlorure ferrique, le monohydrate apparaît au bout de quelques jours.

Si l'on fractionne en fonction du temps les précipitations obtenues par addition d'acide oxalique et de chlorure ferrique au chlorure de calcium en excès, il est possible d'isoler de la weddellite cristalline, exempte de complexe ferrioxalique, susceptible d'être lavée à l'eau, l'alcool et l'éther et séchée à l'air, ne contenant plus que des traces infimes de chlore. Nous avons pu ainsi obtenir, entre autres, de telles préparations à partir de 250 ml de chlorure de calcium de concentration 0,5 M en ajoutant :

*a.* 75 ml de solution titrant en molarité 0,1 d'acide oxalique et 0,02 de chlorure ferrique. A 12°, la précipitation commence dès que le mélange des réactifs est effectué. Le pH est de 1,37. La première fraction est colorée. La deuxième, prise entre 15 mn et 3 jours est blanche, de degré d'hydratation 2,27;

*b.* 15 ml de solution de concentration 0,5 M en $H_2C_2O_4$ et 0,10 en $FeCl_3$. Le pH du mélange est 1,26. La première fraction, formée au bout de 1 h, légèrement ocre, est séparée par centrifugation, la deuxième recueillie entre 1 h et 1 jour, est à 2,37 $H_2O$;

*c.* 30 ml de la solution précédente, le précipité coloré formé au bout de 15 mn a été éliminé. En ajoutant au filtrat 15 ml du même réactif, ce qui abaisse le pH à 0,94, la précipitation lente, blanche, obtenue au bout de 3 jours, a un degré d'hydratation de 2,31, entre 3 jours et 1 mois : 2,32.

La moyenne des rapports de l'eau au calcium relatifs à ces essais est de 2,30, très voisine du nombre 2,25 donné par Jakób et Luczak [2] et Hammarsten [3]. La différence peut provenir de la variation de ce rapport en fonction du degré hygrométrique de l'air [4]. Il n'y a donc pas lieu, d'après ces résultats, de modifier le nombre 2,25, donné par les auteurs précédemment cités, pour le sel séché à l'air.

L'étude thermogravimétrique de ce composé, effectuée à température ascendante, accuse vers 100° par un point d'inflexion la formation du dihydrate; en ce point, le diagramme de rayons X reste celui de la weddellite.

En présence de sels ferriques, la formation du *monohydrate* qui constitue toujours la phase stable est ralentie. Il présente, après lavage à l'eau, l'alcool, l'éther et dessiccation à l'air, le nombre de molécules d'eau théorique 1,00 à 1 % près et un spectre de rayons X très net.

Les équidistances des plans réticulaires et les intensités correspondantes ont été déterminées à partir de clichés obtenus par transmission des rayons monochromatiques $K_\alpha$ du cuivre, à l'aide d'une « multiple caméra Nonius ».

$CaC_2O_4$, $H_2O$ : 5,93 FF; 5,79 m; 4,77 ff; 4,64 fff; 4,53 f; 3,781 f; 3,649 FF; 3,406 ff; 3,317 ff; 3,110 ff; 3,006 f; 2,968 F; 2,918 f; 2,899 ff; 2,843 f; 2,525 ff; 2,495 m; 2,467 fff; 2,449 ff; 2,419 ff; 2,386 ff; 2,357 m; 2,348 m; 2,320 fff; 2,304 fff; 2,264 f; 2,255 ff; 2,210 f; 2,131 ff; 2,090 f; 2,076 m; 1,997 ff; 1,978 m; 1,959 fff; 1,951 f; 1,933 f; 1,924 fff; 1,911 fff; 1,891 f; 1,860 ff; 1,847 f; 1,824 ff; 1,814 ff; 1,794 f; 1,737 f; 1,705 fff; 1,693 ff; 1,684 ff; 1,669 fff; 1,639 ff; 1,621 fff; 1,589 ff; 1,581 fff; 1,556 fff; 1,548 ff; 1,530 fff; 1,510 fff; 1,503 ff; 1,485 ff; 1,478 fff; 1,458 ff; 1,443 fff; 1,407 fff; 1,395 ff; 1,381 fff; 1,375 fff; 1,340 ff; 1,331 fff; 1,312 fff; 1,306 ff; 1,280 fff; 1,261 fff; 1,237 fff; 1,216 fff; 1,198 fff; 1,192 ff; 1,184 ff; 1,174 fff; 1,160 fff; 1,153 ff.

$CaC_2O_4$, 2,25 $H_2O$ : 8,72 ff; 6,32 fff; 6,18 FF; 4,42 F; 4,37 fff; 3,909 f; 3,681 ff; 3,597 fff; 3,390 fff; 3,161 ff; 3,108 fff; 3,091 m; 2,816 f; 2,776 FF; 2,681 fff; 2,427 f; 2,406 ff; 2,368 fff; 2,345 ff; 2,285 fff; 2,243 m; 2,210 ff; 2,193 fff; 2,120 m; 2,025 ff; 1,995 fff; 1,959 m; 1,899 f; 1,837 m; 1,798 fff; 1,788 ff; 1,764 fff; 1,749 ff; 1,741 ff; 1,720 fff; 1,714 fff; 1,696 ff; 1,677 fff; 1,665 fff; 1,655 ff; 1,623 ff; 1,580 ff; 1,565 ff; 1,555 ff; 1,532 fff; 1,500 f; 1,486 ff; 1,436 ff; 1,423 fff; 1,389 f; 1,373 fff; 1,352 fff; 1,339 ff; 1,331 fff; 1,320 f; 1,301 ff; 1,295 fff; 1,268 fff; 1,247 fff; 1,238 ff; 1,227 fff; 1,218 fff; 1,204 fff; 1,193 ff; 1,191 ff; 1,183 fff; 1,178 fff; 1,172 ff; 1,163 fff; 1,151 f; 1,133 fff; 1,129 ff; 1,117 ff.

$CaC_2O_4$, 3$H_2O$ : 7,87 f; 6,70 ff; 5,50 FF; 5,28 f; 4,99 m; 4,79 ff; 4,02 ff; 3,751 ff; 3,665 f; 3,616 m; 3,579 fff; 3,431 ff; 3,346 fff; 3,259 ff; 3,246 fff; 3,207 fff; 2,903 fff; 2,844 FF; 2,769 F; 2,742 f; 2,688 f; 2,664 ff; 2,643 f; 2,581 fff; 2,566 ff; 2,494 fff; 2,459 ff; 2,448 ff; 2,419 fff; 2,392 m; 2,367 ff; 2,337 ff; 2,300 ff; 2,285 f; 2,258 fff; 2,249 ff; 2,227 fff; 2,218 m; 2,204 f; 2,176 fff; 2,166 f; 2,148 m; 2,125 ff; 2,073 ff; 2,048 f; 2,031 fff; 2,024 fff; 2,007 ff; 1,998 ff; 1,975 ff; 1,964 ff; 1,957 fff; 1,941 ff; 1,916 m; 1,887 ff; 1,875 fff; 1,861 fff; 1,854 f; 1,843 fff; 1,837 fff; 1,824 ff; 1,789 fff; 1,776 ff; 1,719 fff; 1,708 ff; 1,681 f; 1,668 ff; 1,662 fff; 1,643 ff; 1,620 ff; 1,600 fff; 1,589 ff; 1,581 ff; 1,572 fff; 1,521 ff; 1,512 fff; 1,490 fff; 1,452 fff; 1,423 f; 1,413 fff; 1,407 fff; 1,399 ff; 1,385 fff; 1,369 ff; 1,357 fff; 1,348 fff; 1,332 ff; 1,325 fff; 1,316 ff; 1,297 fff; 1,288 fff; 1,273 fff; 1,261 fff; 1,251 ff; 1,233 fff; 1,222 ff; 1,210 fff; 1,201 fff; 1,181 fff; 1,170 ff; 1,160 fff; 1,154 fff; 1,147 fff; 1,140 ff; 1,129 ff; 1,125 ff; 1,113 fff.

Les valeurs des équidistances dont les intensités correspondent aux plans réticulaires les plus denses coïncident, à un léger décalage près, avec les données de Lecomte, Pobéguin et Wyart ([5]) pour les spectres A, B ou C (à peu près identiques) et D.

Nous pouvons conclure, en accord avec certains auteurs, qu'à la température ordinaire, l'oxalate de calcium se présente sous forme des hydrates à 3, 2,25 et 1 $H_2O$. Les spectres rœntgénographiques des composés formés lentement en milieu acide, en présence de sels ferriques pour les hydrates inférieurs, sont particulièrement nets.

(1) L. Walter-Lévy et J. Laniepce, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 296.

(2) W. F. Jakób et E. Luczak, *Roczniki Chemji*, 9, 1929, p. 41.

(3) G. Hammarsten, *Comptes rendus du Laboratoire Carlsberg*, 17, n° 11, 1928.

(4) En accord avec Philipsborn, *Protoplasma*, 41, n° 4, 1952, p. 415.

(5) J. Lecomte, Th. Pobéguin et J. Wyart, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 808.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'analyse systématique du zirconium après irradiation dans les neutrons.* Note de MM. **Louis Fournet** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse systématique de l'aluminium et du fer, après irradiation dans les neutrons, a été décrite dans divers Mémoires ([1]), ([2]), ([3]). Dans cette Note nous présentons l'application au zirconium, de cette méthode d'analyse.

Pour éviter la présence d'ions gênants (fluorures, sulfates), l'échantillon d'environ 1 g de zirconium est attaqué par du chlore anhydre exempt d'oxygène et d'azote ([4]). La réaction est amorcée par chauffage vers 400°C sous une pression de chlore de 35 à 40 cm de mercure. Le chlorure obtenu est dissous lentement dans l'acide chlorhydrique 4 N.

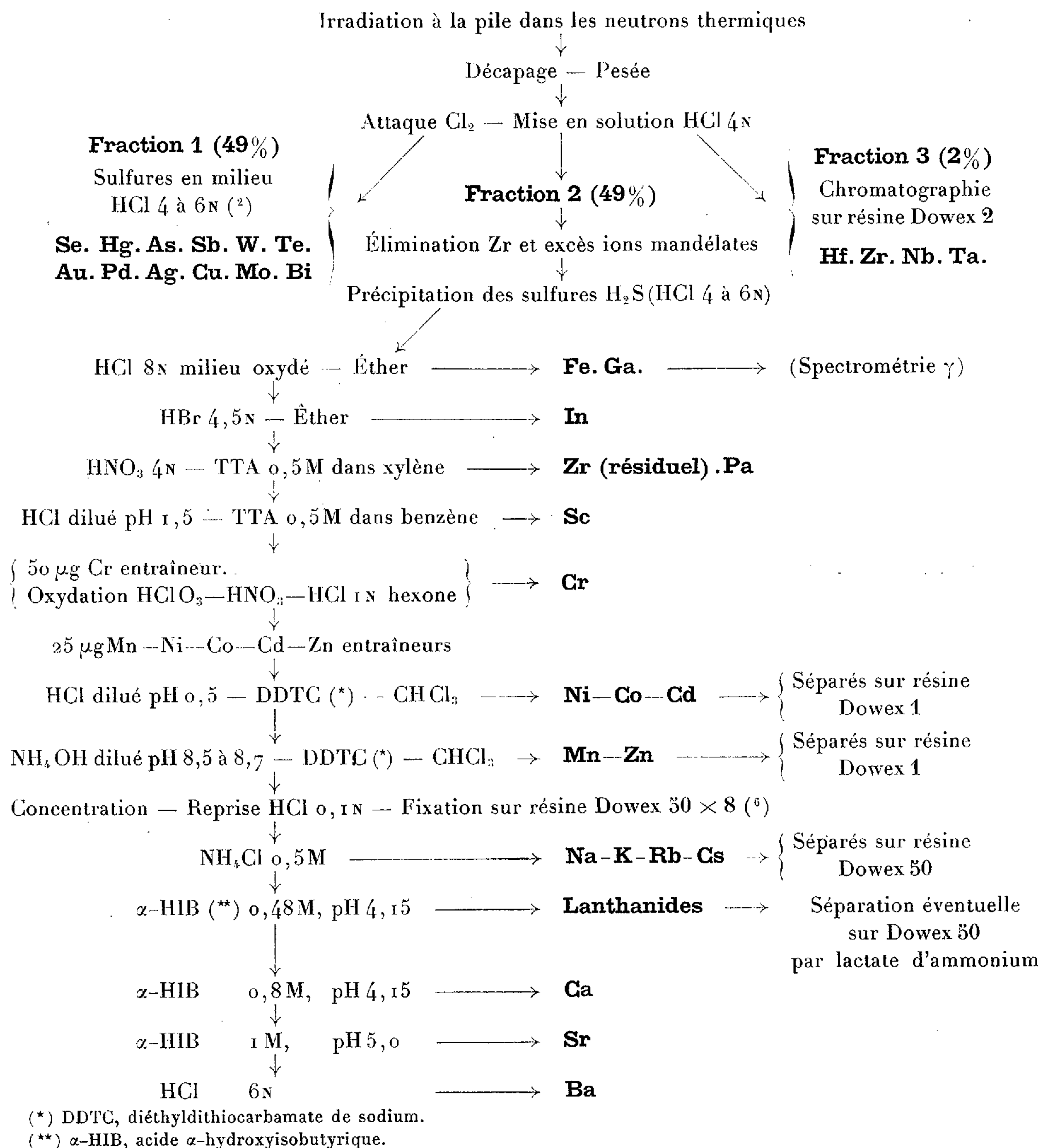
Nous effectuons l'analyse sur trois fractions. En effet, d'une part le traitement par l'hydrogène sulfuré empêche une séparation quantitative du zirconium par l'acide mandélique et, d'autre part, le mandélate de zirconium entraîne complètement le hafnium, presque totalement le niobium et le tantale et une forte proportion d'or et de molybdène. Donc, dans la troisième fraction nous séparons le hafnium, le niobium et le tantale (tableau I).

La précipitation du mandélate de zirconium ([5]) est effectuée dans les conditions suivantes : à la fraction 2 de la solution chlorhydrique 4 N (environ 50 ml), on ajoute comme entraîneurs, 3 mg de cuivre et 6 mg d'arsenic, et 50 ml d'une solution saturée d'acide mandélique. On porte 30 mn au bain-marie à 90°C. Le mandélate de zirconium est filtré à froid sur verre fritté n° 4 et lavé avec 20 ml d'une solution 1,5 N en acide chlorhydrique et 0,1 M en acide mandélique. Sur le filtrat, l'excès d'ions mandélates est extrait par trois fractions de chacune 50 ml d'éther éthylique. La phase aqueuse est concentrée et l'analyse est effectuée selon le schéma du tableau I.

La séparation du hafnium, du zirconium, du niobium et du tantale s'effectue sur la fraction 3 (tableau I) par chromatographie sur résine anionique Dowex 2 × 8, 100-200 « mesh » ([7]). La résine, sous forme chlorhydrique, est introduite dans une colonne de 8 mm de diamètre et de 15 cm de haut. La solution de zirconium, *qui ne doit jamais avoir été chauffée*, est saturée à la température ambiante par du gaz chlorhydrique et absorbée sur la résine à la vitesse d'écoulement de 0,3 ml/mn. On lave avec 3 ml d'acide chlorhydrique 12 N. Les élutions s'effectuent dans l'ordre : hafnium, zirconium, niobium, tantale, à la vitesse d'écoulement d'environ 0,5 ml/mn (*fig.* 1). Sur une prise d'essai de 20 mg de zirconium, irradié 120 h dans un flux de $10^{12}$ neutrons/cm²/s, nous avons dosé facilement $40.10^{-6}$ de hafnium et $2.10^{-6}$ de tantale. On purifie le tantale élué avec le niobium en entraînant ce dernier sur un précipité de bioxyde de manganèse.

TABLEAU I.

*Schéma général de l'analyse du zirconium.*




(*) DDTC, diéthyldithiocarbamate de sodium.
(**) α-HIB, acide α-hydroxyisobutyrique.

La méthode d'analyse que nous présentons a été appliquée à l'analyse d'un zirconium industriel déhafnié élaboré selon le procédé Kroll. Elle a montré que les impuretés principales de ce métal sont le hafnium ($140 . 10^{-6}$), le fer ($100 . 10^{-6}$), le chrome ($20 . 10^{-6}$), le cuivre ($10 . 10^{-6}$), l'argent ($10 . 10^{-6}$) et le manganèse ($5 . 10^{-6}$). Dans un échantillon d'une autre

origine mais élaboré par le même procédé, nous avons trouvé les mêmes impuretés accompagnées toutefois d'une quantité importante de tungstène ($100.10^{-6}$), du molybdène ($3.10^{-6}$) et de l'uranium ($2.10^{-6}$). Dans un échantillon de très haute pureté purifié par le procédé Van Arkel, les

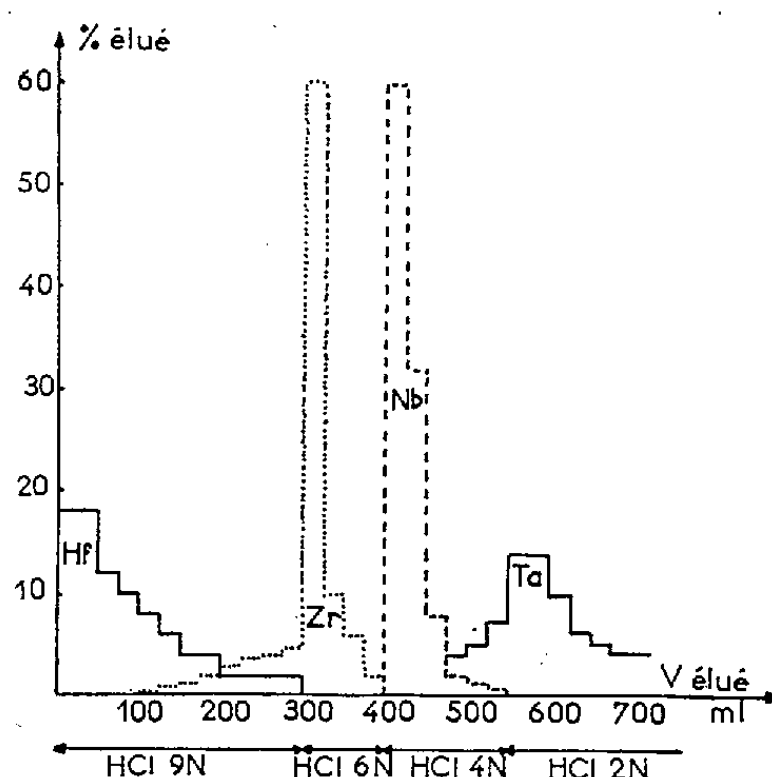



Fig. 1. — Élution Hf-Zr-Nb-Ta.

impuretés principales du « zirconium Kroll » ne figurent plus qu'à des teneurs 5 à 20 fois plus faibles. Les impuretés mineures comme le sodium, l'arsenic, l'antimoine se retrouvent sensiblement aux mêmes teneurs, mais un élément comme l'or, non détecté dans le métal industriel, devient l'une des impuretés principales ($2.10^{-6}$) du zirconium de haute pureté.

(1) PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1108; 236, 1953, p. 1030.

(2) J. GAITTET, *Ann. Chim.*, 77, 1960, p. 1219; PH. ALBERT et J. GAITTET, *Radioisotopes in The physical Sciences and Industry*, I. A. E. A., Vienna, 2, 1961, p. 243.

(3) N. DESCHAMPS, A. LŒILLOT et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 682.

(4) W. C. LILLIENDAHL, D. M. WROUGTHON et E. D. GREGORY, *J. Electrochem. Soc.*, June 1948, p. 235.

(5) R. BLECHER, A. SYKES et J. C. TATLOW, *Anal. chem. Acta*, 10, 1954, p. 34; G. CHARLOT, *Analyse quantitative minérale*, 4e éd., Masson, 1961, p. 977.

(6) Document américain déclassé n° 0019058.

(7) E. H. HUFFMAN, G. M. IDDINGS et R. C. LILLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4474.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et quelques propriétés du tellurite neutre d'uranium tétravalent*, $U(TeO_3)_2$. Note (*) de M. **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de préparation est indiquée; le produit est amorphe. L'étude des propriétés chimiques met en relief la réaction d'oxydoréduction intramoléculaire dont l'un des produits est un composé également nouveau : le tellurite d'uranyle.

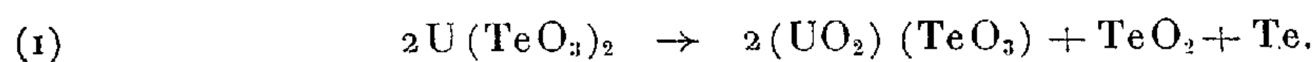
Méthode de préparation. — On dissout à froid une quantité déterminée de bioxyde de tellure $TeO_2$ dans de l'acide chlorhydrique concentré. Conjointement, on prépare une solution aqueuse concentrée de chlorure d'uranium $UCl_4$ dont la quantité est en excès d'environ 20 % par rapport aux proportions molaires $TeO_2/UCl_4 = 2$. On réunit les deux solutions ainsi préparées; le mélange reste limpide. On adapte un dispositif d'agitation régulière au sein du liquide et par additions ménagées d'eau on dilue celui-ci. Il apparaît progressivement un précipité vert bleu assez dense. L'addition d'eau est interrompue lorsque la précipitation sera terminée. On décante la liqueur surnageante qui est de couleur verte et procède au lavage à l'eau. Chaque lavage est suivi de centrifugation afin de recueillir très rapidement la partie solide. Le lavage terminé, on dessèche le produit sous vide jusqu'à poids constant du produit pulvérisé.

Analyse. — Nous avons dû mettre au point un procédé adapté à l'analyse du tellurite d'uranium. Les détails techniques ne peuvent pas être donnés ici mais nous précisons que cette méthode aboutit à la pesée du tellure et de l'oxyde d'uranium $U_3O_8$. Le résultat moyen des analyses est le suivant :

| | | U %. | Te %. | O %. |
|---|---|---|---|---|
| Pour $U(TeO_3)_2$ | trouvé.......... | 40,50 | 43,0 | - |
| | théorie......... | 40,38 | 43,29 | 16,28 |

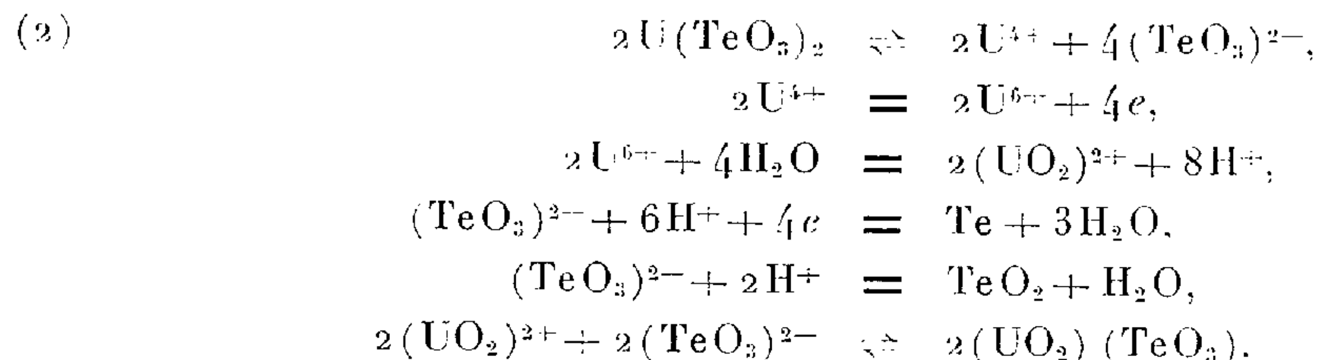
L'examen du tellurite d'uranium IV aux rayons X ne révèle aucune structure cristalline. Les traitements thermiques que nous avons tentés dans ce but, dans des zones de température situées avant la décomposition du produit, n'ont pas pu provoquer la cristallisation de ce dernier.

Propriétés chimiques. — *Action de l'eau.* — A la température ordinaire, en milieu neutre et en absence de l'air l'eau est pratiquement sans action sur le tellurite d'uranium IV. A l'ébullition, au bout de 1 h, on observe un changement de couleur. Il faudrait plusieurs jours pour arriver à une réaction totale dont l'équation est la suivante :



(1) $$2U(TeO_3)_2 \rightarrow 2(UO_2)(TeO_3) + TeO_2 + Te.$$

Cette réaction met en jeu des phénomènes d'oxydoréduction qu'on peut expliquer comme suit :



$$(2)\quad \begin{aligned} 2U(TeO_3)_2 &\rightleftarrows 2U^{4+} + 4(TeO_3)^{2-},\\ 2U^{4+} &= 2U^{6+} + 4e,\\ 2U^{6+} + 4H_2O &= 2(UO_2)^{2+} + 8H^+,\\ (TeO_3)^{2-} + 6H^+ + 4e &= Te + 3H_2O,\\ (TeO_3)^{2-} + 2H^+ &= TeO_2 + H_2O,\\ 2(UO_2)^{2+} + 2(TeO_3)^{2-} &\rightleftarrows 2(UO_2)(TeO_3). \end{aligned}$$

La vitesse de cette réaction est très faible. Ceci est dû aux faits suivants :

— l'écart entre les potentiels d'oxydoréduction des deux systèmes est assez faible;

— la constante de dissociation de la réaction (2) doit être très petite.

Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans le milieu réactionnel on modifie les deux facteurs ci-dessus dans le sens favorable à la réaction (1). Dans ce cas, en opérant au voisinage de 100°C la réaction est totale en 1 h. On obtient alors un précipité de tellure et les autres produits de la réaction passent en solution.

C'est ce phénomène qui oblige de soustraire, le plus rapidement possible, le tellurite d'uranium IV au milieu acide dans lequel il se trouve lors de sa préparation.

*Action de l'oxygène.* — A la température ordinaire, le tellurite d'uranium IV non encore desséché s'oxyde à l'air en donnant du tellurite d'uranyle. Cette oxydation est d'autant plus rapide que le pH du milieu est plus élevé. Le produit humecté avec de l'ammoniaque (²) se transforme après plusieurs heures. Ce fait est en accord avec la sensibilité de l'ion $U^{4+}$ à l'action oxydante de l'oxygène en fonction du pH.

*Action des acides.* — L'acide chlorhydrique dissout le tellurite d'uranium IV; dans la solution ainsi obtenue on peut mettre en évidence des ions $U^{4+}$. Le produit anhydre mis en contact du réactif concentré subit instantanément la réaction (1) et libère du tellure.

L'acide acétique est sans action; l'acide nitrique agit comme oxydant.

*Action des alcalis.* — *a.* En absence de l'air l'ammoniaque est sans action sur le tellurite d'uranium IV.

*b.* La soude et la potasse décomposent le tellurite d'uranium IV en donnant naissance à de l'hydroxyde d'uranium IV et une solution de tellurite alcalin.

*Action de la chaleur.* — Nous avons chauffé du tellurite d'uranium IV sous vide, à des températures croissantes. Avant 300°C aucune transformation n'apparaît. A cette température un changement de couleur est déjà visible. Un chauffage de plusieurs jours provoque une réaction encore lente qui s'accélère en élevant de plus en plus la température. Si l'on ne dépasse pas 700°C la réaction se produit selon l'équation (1).

Comme conclusion nous retiendrons le fait que le tellurite d'uranium IV présente la même réaction d'oxydoréduction intramoléculaire que celle que nous avions mise en évidence avec le sélénite d'uranium IV [1]. Cette réaction se produit entre les ions antagonistes de la même molécule sans l'intervention d'aucun ion étranger. Par cette réaction nous avons obtenu du tellurite d'uranyle, composé également nouveau dont nous poursuivons l'étude actuellement.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1273.

(2) Pour cette réaction on ne peut remplacer l'ammoniaque par la soude ni par la potasse (*voir* action des alcalis).

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Attaque du molybdène par le cérium liquide.* Note (*)
de Mmes **Françoise Gaume-Mahn** et **Monique Blanchard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la métallurgie des terres rares et spécialement dans celle du cérium, le choix du creuset est un problème délicat. Si certains oxydes réfractaires peuvent être utilisés lors de la préparation, ils sont à proscrire lors de la purification, en particulier par la technique de la zone fondue, car le cérium se trouve souillé par un apport d'oxygène. L'emploi des métaux réfractaires comme le molybdène, le tungstène et le tantale, permet d'obtenir un métal exempt d'oxygène ([1]).

Il nous a donc paru intéressant d'étudier systématiquement la tenue de l'un d'eux, le molybdène, en présence de cérium liquide, aux températures utilisées lors de la préparation ou de la purification du métal des terres rares, c'est-à-dire entre 800 et 1200°C.

Dans ce but, nous avons effectué une série de fusions, en atmosphère d'argon pur, d'échantillons de cérium (20 × 10 × 10 mm) à 800, 900, 1000, 1100 et 1200°C en maintenant une heure ([2]) le métal des terres rares au contact d'une nacelle de molybdène. Après refroidissement, le cérium est isolé par sciage et meulage de la nacelle.

Le dosage du molybdène est réalisé, dans l'ensemble de l'échantillon de cérium, par spectrophotométrie. Nous avons utilisé la méthode classique de formation d'un complexe orangé de molybdène V par réduction ménagée du molybdène VI en présence d'ions thiocyaniques ([3]).

Ce complexe est extrait par le cyclohexanol et sa densité optique est mesurée, à 5 200 Å, avec le spectrophotomètre de Jean et Constant. La solution suit la loi de Beer, même en présence de quantités importantes de cérium si l'on respecte scrupuleusement les conditions d'acidité. Une série d'essais, sur des témoins connus, a permis de s'assurer de la validité de la méthode. On peut déceler $0{,}2.10^{-6}$ de molybdène si le cyclohexanol employé est très pur. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

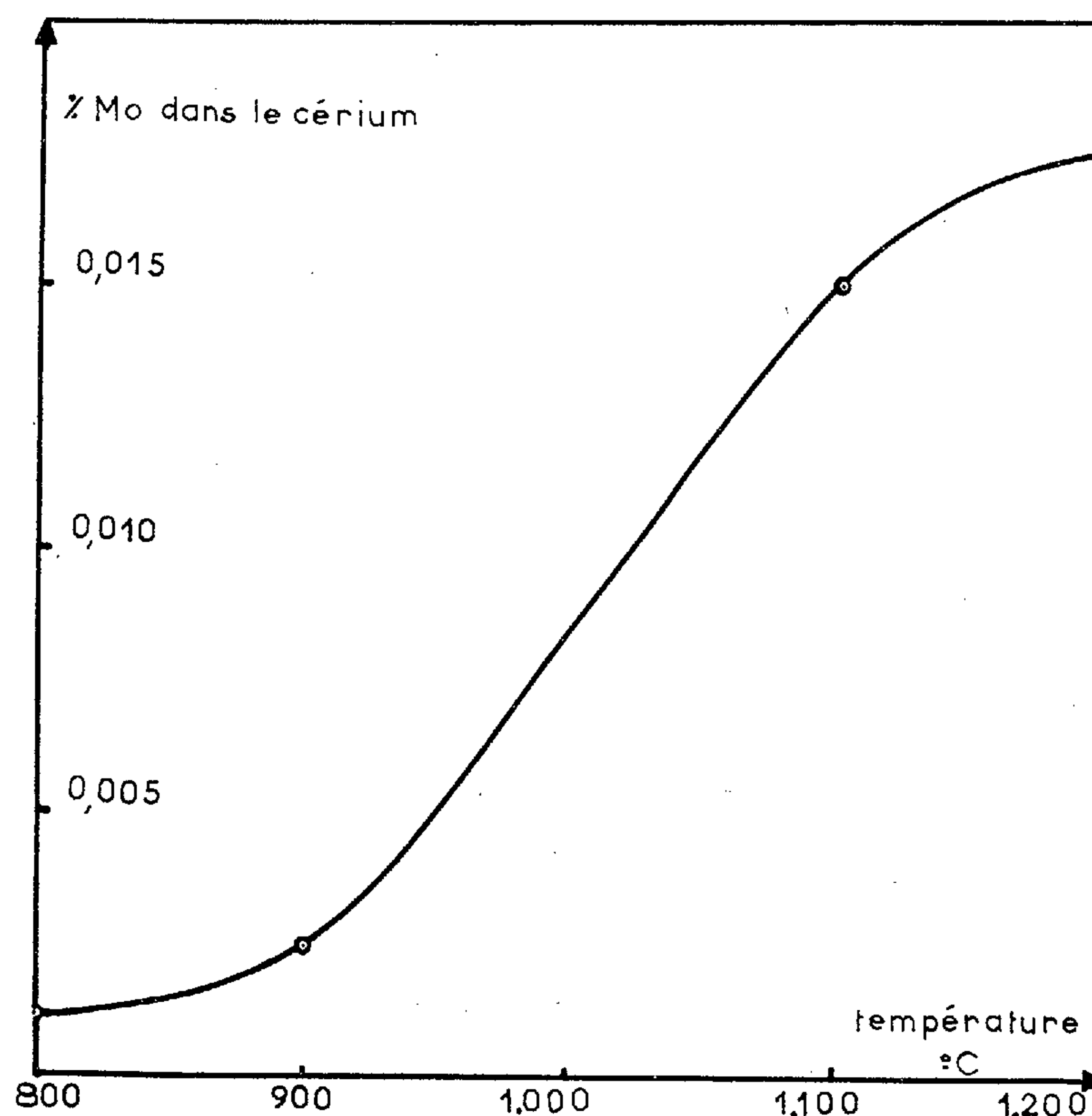
*Solution à analyser :* Dissolution de 2 à 5 g d'échantillon de cérium dans HCl. Concentration de la solution. Cristallisation du chlorure à 7 $H_2O$ qui est repris par 30 ml HCl 0,6 N.

*Réactifs ajoutés :* 5 ml SCNK à 5 %. Puis, après agitation, 10 ml d'une solution de $SnCl_2.2H_2O$ à 208,3 g/l HCl 2 N.

*Extraction du complexe :* Cyclohexanol : 2 fois 25 ml puis 30 ml après extraction.

Les résultats sont représentés sur la figure. La teneur moyenne du lingot de cérium en molybdène augmente rapidement lorsque la tempé-

rature croît : $10.10^{-6}$ à 800°C, $175.10^{-6}$ à 1200°C. D'autre part, des échantillons prélevés sur un barreau de cérium purifié par zone fondue (6 passages à 790°C) contiennent $7.10^{-6}$ de molybdène en tête et 13 en queue; ces résultats sont en bon accord avec la teneur trouvée dans l'essai à 800°C.




On voit donc que le molybdène peut être utilisé comme nacelle à 800°C, en particulier au cours de la purification du cérium par la méthode de la zone fondue tant qu'on peut se contenter d'un métal des terres rares contenant quelques dizaines de $10^{-6}$ d'impuretés diverses. Par contre, l'emploi d'un support en molybdène n'est pas à conseiller lorsqu'on cherche à éliminer les impuretés volatiles du cérium par fusion sous vide à 1100-1200°C.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) *Nouveau Traité de Chimie minérale* publié sous la direction de PAUL PASCAL, t. VII par F. TROMBE, J. LORIERS, Mme F. GAUME-MAHN et Mlle CH. HENRY LA BLANCHETAIS, Masson et Cie, Paris, 1959.

(2) Ce qui permet de se rapprocher le plus possible des conditions de purification du cérium par zone fondue (vitesse : 2 cm/h; longueur de zone : 2 cm).

(3) G. CHARLOT et Mlle D. BÉZIER, *Analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1955.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés des phases formées au cours de l'action de l'ammoniac sur la zircone.* Note de MM. **Jean-Claude Gilles** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde de zirconium ou zircone $ZrO_2$ est inerte vis-à-vis de la plupart des atmosphères gazeuses jusqu'à des températures très élevées. Nos expériences montrent cependant que la zircone présente une grande sensibilité à l'action de l'ammoniac. Au cours de cette réaction, il apparaît plusieurs phases nouvelles ; ce sont des oxynitrures de zirconium.

Nous nous proposons dans cette Note de préciser les conditions de formation, les structures et les principales propriétés des oxynitrures de zirconium.

La zircone en poudre est attaquée par l'ammoniac dès 950°C.

*a.* Par chauffage de la zircone dans un courant d'ammoniac à 950°C pendant plusieurs heures, on observe la formation d'une phase (β) de couleur blanche. Le diagramme de Debye-Scherrer de cette phase présente des raies intenses caractéristiques d'une structure de type fluorine et un certain nombre de raies supplémentaires de plus faible intensité (*fig.* 1). L'ensemble du diagramme peut être interprété en admettant l'existence d'une maille rhomboédrique de paramètres $a_\beta = 6{,}246$ Å, $\alpha = 99^\circ\,35'$ (paramètres de la maille hexagonale correspondante : $a'_\beta = 9{,}540$ Å ; $c'_\beta = 8{,}834$ Å).

La structure de cette phase dérive de celle de la zircone ; elle est analogue à la structure des phases obtenues au cours de l'étude des systèmes $ZrO_2$-$M_2O_3$ formés par la zircone avec certains oxydes de terres rares de type $Tl_2O_3$ [1].

A la suite d'un traitement plus prolongé à 950°, on observe l'apparition d'une phase nouvelle (γ) de couleur jaune. Le diagramme de Debye-Scherrer de cette phase présente les extinctions spécifiques d'un réseau cubique centré. L'étude des intensités relatives des différentes interférences montre que la structure est de type $Tl_2O_3$ (*fig.* 2). Le paramètre cristallin est $a = 10{,}135$ Å.

*b.* Par chauffage à plus haute température (1 100°C par exemple) la phase γ se décompose avec perte d'azote en donnant naissance à la phase β et au nitrure ZrN. A cette température, seule la phase β se forme par action de l'ammoniac sur la zircone.

*c.* Enfin, aux très hautes températures, supérieures à 2 000°C, réalisées au four à images, la phase β se décompose à son tour avec perte d'azote en donnant naissance au nitrure ZrN et à une phase β′ dont le diagramme de Debye-Scherrer est voisin de celui de la phase β. La maille élémentaire aurait pour paramètres :

$$a_{\beta'} = 8{,}061\ \text{Å}\,; \qquad \alpha_{\beta'} = 65^\circ 28' \qquad (\text{soit } a'_{\beta'} = 9{,}560\ \text{Å} \neq a'_\beta\,;\ c'_{\beta'} = 17{,}60 \neq 2c'_\beta).$$

Il semble qu'on puisse envisager l'existence d'une transition continue entre les phases β et β'. La phase β' se forme seule par action de l'ammoniac sur la zircone au-dessus de 2 000°C.

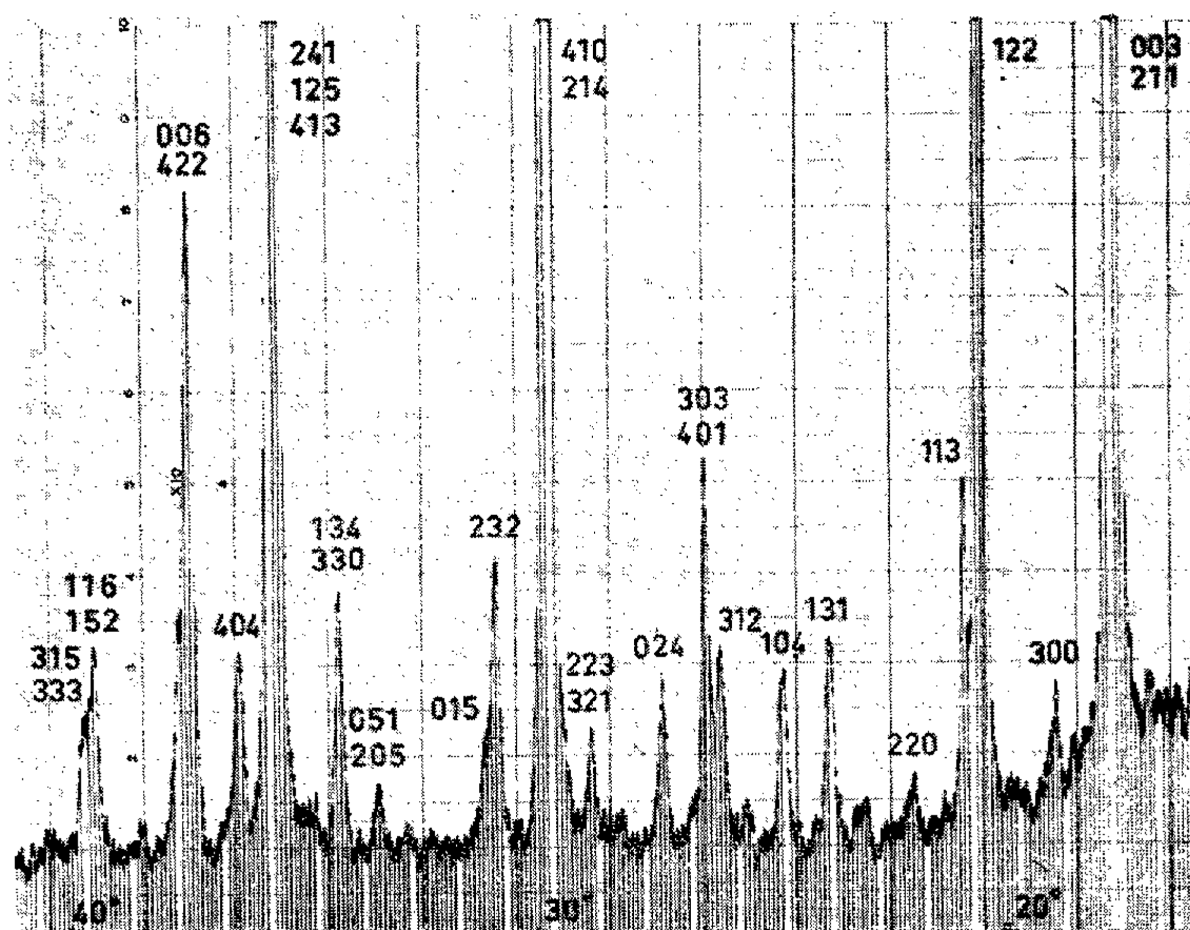



Fig. 1. — Diagramme de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda K_\alpha$ Co) de la phase β.

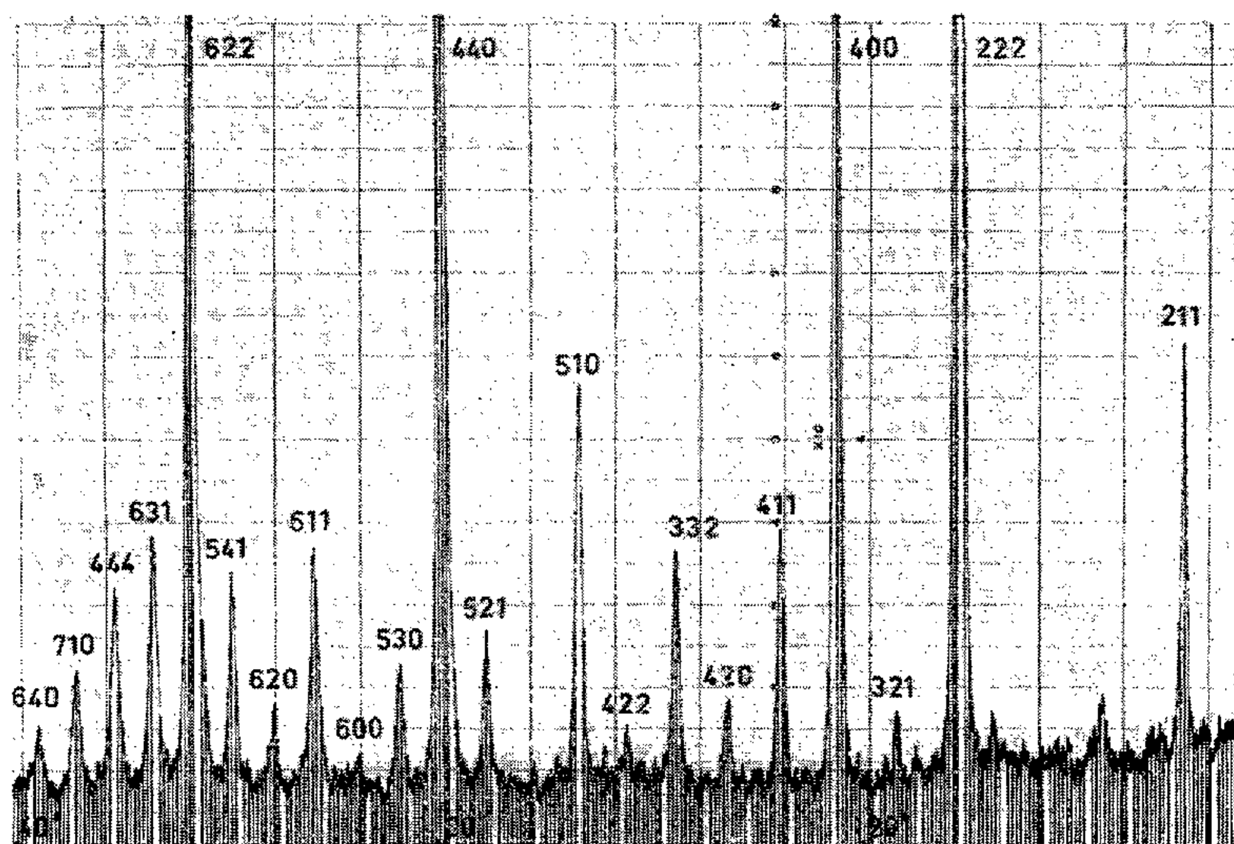



Fig. 2. — Diagramme de Debye-Scherrer de la phase γ.

Notons qu'en aucun cas l'on n'observe la formation de nitrure de zirconium au cours de la réaction étudiée.

Les phases β, β' et γ se décomposent par chauffage sous argon d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. La décomposition

donne naissance à la zircone et à du nitrure ZrN avec perte d'azote. La présence simultanée d'oxygène et d'azote dans ces phases conduit à leur attribuer une formule de type $ZrO_xN_y$. Le dosage des produits de la décomposition et l'analogie structurale entre la phase $\gamma$ et les oxydes de type $Tl_2O_3$ indiquent que la formule de la phase $\gamma$ est voisine de $Zr_2O\,N_2$. De la même manière on peut déterminer pour la phase $\beta$ une formule de type $Zr_7O_8N_4$; en effet, le volume de la maille rhomboédrique de cette phase est $V = 232{,}118\ \text{Å}^3$, ce qui correspond à l'existence de sept groupements de type « $ZrO_2$ » dans la maille. La phase $\beta'$ aurait à très haute température une formule voisine de $Zr_7O_{11}N_2$, son domaine d'homogénéité se déplaçant vers les fortes teneurs en azote quand la température s'abaisse.

On remarque que l'électroneutralité de ces composés est réalisée en admettant l'existence d'azote à l'état trivalent. Ces phases se situeraient donc dans le diagramme ternaire Zr-O-N sur la droite joignant les points représentatifs des compositions $ZrO_2$-$Zr_3N_4$.

*En résumé* l'ammoniac réagit sur la zircone en donnant naissance suivant la température, à plusieurs phases dont les structures dérivent de la structure de type fluorine de la zircone. Ces phases ne présentent pas à la température ordinaire la conductibilité de caractère métallique observée dans le nitrure ZrN. D'autre part, nous avons mesuré les distances Zr-A (A représentant l'oxygène ou l'azote) dans les phases $ZrO_2$, $\beta'$, $\beta$, $\gamma$ et ZrN. Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

| $(Zr\text{-}O)_{ZrO_2}$ | $(Zr\text{-}A)_{\beta'}$ | $(Zr\text{-}A)_{\beta}$ | $(Zr\text{-}A)_{\gamma}$ | $(Zr\text{-}N)_{ZrN}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2,212 Å | 2,209 Å | 2,208 Å | 2,194 Å | 2,288 Å |

Les valeurs des distances Zr-A mesurées dans les phases $\beta'$ $\beta$, $\gamma$ sont voisines de la valeur de la distance Zr-O dans la zircone. Au contraire elles sont notablement inférieures à la valeur de la distance Zr-N mesurée dans le nitrure métallique ZrN. On peut conclure de ces expériences que le mode de liaison de l'azote dans les phases mixtes $\beta'$, $\beta$, $\gamma$ n'est pas de type métallique.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) R. COLLONGUES, J. LEFEVRE, M. PEREZ Y JORBA et F. QUEYROUX, *XVIIIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Montréal, 1961.

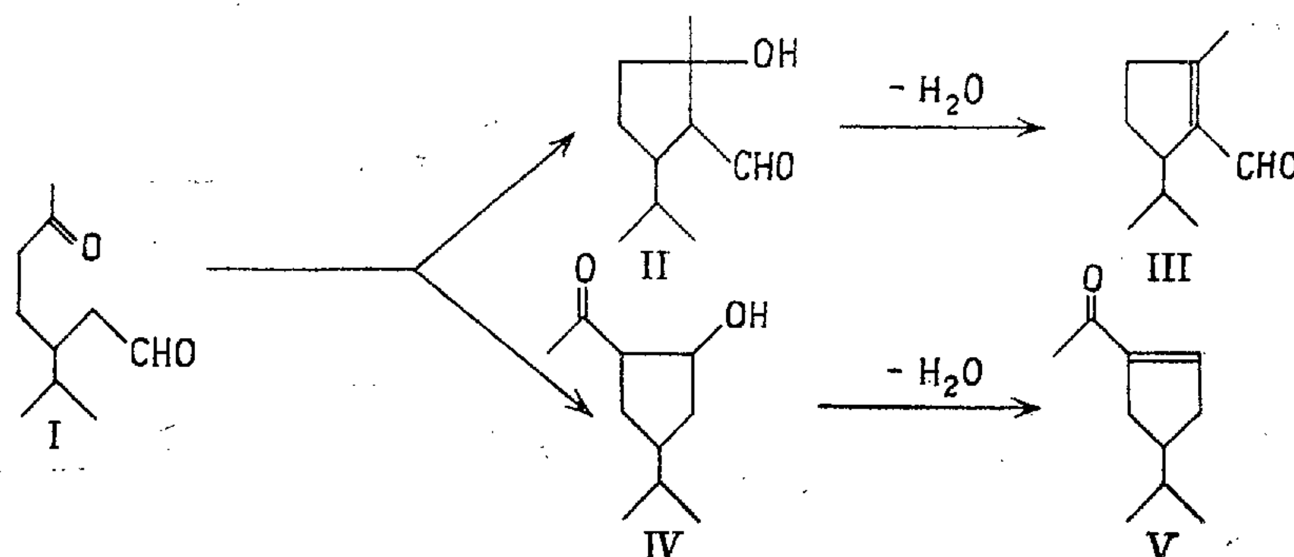
*(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de l'isopropyl-3 oxo-6 heptanal.* Note (*) de MM. **Robert Lalande, Jean Moulines** et **Jean Duboudin**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclisation de l'isopropyl-3 oxo-6 heptanal conduit en particulier à l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène-1 et au formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène-1.

La cyclisation des dérivés dicarbonylés-1.6 comporte une aldolisation intramoléculaire, suivie en général d'une déshydratation.

Dans le cas de l'isopropyl-3 oxo-6 heptanal (I) la condensation du groupe aldéhydique avec le méthylène en α du groupe cétonique doit conduire à l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène-1 (V), après déshydratation de l'acétyl-1 hydroxy-2 isopropyl-4 cyclopentane (IV). De même, par condensation du groupe cétonique avec le méthylène en α du groupe aldéhydique, on doit aboutir au formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène-1 (III) par l'intermédiaire du formyl-1 hydroxy-2 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentane (II).




L'isopropyl-3 oxo-6 heptanal (I) avait déjà été préparé par ozonation du carvomenthène (1), (2) et plus récemment, par ouverture du *p*-menthane diol-1.2 sous l'action de l'acide periodique en milieu pyridinique (3). Par traitement du *p*-menthane diol-1.2 F 88-89° avec une solution aqueuse de métaperiodate de sodium nous avons obtenu (I), possédant les caractéristiques suivantes : $É_{0,5}$ 83-85°; $n_D^{20}$ 1,4489; $d_4^{20}$ 0,9438; $[\alpha]_D^{20}$ —7,07°.

Une solution benzénique de (I) est chauffée au reflux en présence d'acide acétique et de pipéridine. L'eau qui prend naissance au cours de la réaction est éliminée au fur et à mesure de sa formation.

Le test au réactif de Tollens effectué sur le produit brut isolé est positif tandis que le test à l'iodoforme est négatif. Ce composé, purifié par l'intermédiaire de sa semicarbazone, est le formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène-1 (III).

Une solution éthérée de (I) est agitée, à température ambiante, pendant 2 h, avec une solution aqueuse de potasse à 10 %. Après réaction, on sépare par distillation une fraction légère (A) $É_{0,5}$ 55-58° et une fraction lourde (B) $É_{0,5}$ 80-85°.

La fraction (A) conduit à un mélange de deux semicarbazones, F 226°, très peu soluble dans l'alcool froid, et F 168° très soluble. Cette dernière a été identifiée à la semicarbazone de (III). Par décomposition de la semicarbazone F 226°, on obtient l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène-1 (V) qui présente un test positif à l'iodoforme, le test au réactif de Tollens étant négatif. Des proportions respectives des semicarbazones F 226 et 168°, on peut conclure que (A) est constituée d'environ 70 % de (V) et de 30 % de (III).

L'étude du spectre infrarouge de la fraction (B) montre l'existence d'une bande $\nu_{C=O}$ (1711 cm$^{-1}$) et d'une bande $\nu_{OH}$ (3616 cm$^{-1}$); une faible bande à 2 722 cm$^{-1}$ semble être due à la vibration $\nu_{C-H}$ aldéhydique.

Après traitement à la potasse de (B), on sépare une nouvelle fraction légère constituée en majeure partie de (V) et d'une petite quantité de (III).

D'autre part, les résultats de l'analyse élémentaire de (B) sont en bon accord avec la formule brute $C_{10}H_{18}O_2$ : calculé %, C 70,59; H 10,59; O 18,82; trouvé %, C 70,59; H 10,94; O 18,31.

Ces résultats nous permettent de conclure que (B) est un mélange d'acétyl-1 hydroxy-2 isopropyl-4 cyclopentane (IV) et de formyl-1 hydroxy-2 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentane (II).

Par action sur (B) de l'acétate de semicarbazide, on obtient le composé F 222° identifié à la semicarbazone de (V) et après plusieurs recristallisations une autre semicarbazone F 192°. La décomposition de cette dernière conduit à (V) souillé de traces de (III). Il semble donc que la semicarbazone de (IV) représente la majeure partie du produit F 192°. La formation de l'aldol est en effet plus difficile que celle du cétol puisque la fraction A renferme 70 % de (V) pour 30 % de (III). D'autre part, la déshydratation du cétol secondaire étant déjà notable, celle de l'aldol tertiaire doit être beaucoup plus importante et par conséquent (B) doit être essentiellement constituée de (IV).

Certains de nos résultats peuvent être rapprochés de ceux récemment publiés par J. Wolinsky et W. Barker [4]. En effet, ces auteurs ont obtenu par action de la potasse sur l'isopropényl-3 oxo-6 heptanal, l'acétyl-1 isopropényl-4 cyclopentène-1.

FORMYL-1 MÉTHYL-2 ISOPROPYL-5 CYCLOPENTÈNE-1 (III). — $C_{10}H_{16}O$ : $É_{0,5}$ 59-60°; $n_D^{20}$ 1,4877; $d_4^{20}$ 0,9351; semicarbazone, F 168° (alcool aqueux 40 %); dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 176° (acétate d'éthyle).

*Spectre infrarouge :* Dans la région $\nu_{C-H}$ aldéhydique, massif vers 2 750 cm$^{-1}$ et bande à 2 832 cm$^{-1}$; dans la région $\nu_{C=O}$ bande à 1669 cm$^{-1}$.

*Spectre ultraviolet :* $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 254-255 m$\mu$ ($\varepsilon_{max}$ 10 800).

ACÉTYL-1 ISOPROPYL-4 CYCLOPENTÈNE-1 (III). — $C_{10}H_{16}O$ : $É_{0,5}$ 56-57°; F 19°; $n_D^{20}$ 1,4717; $d_4^{20}$ 0,9165; semicarbazone, F 226° (éthanol); dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 176° (acétate d'éthyle).

*Spectre infrarouge :* Dans la région $\nu_{C=O}$ bande à 1670 cm$^{-1}$.

*Spectre ultraviolet :* $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 239 m$\mu$ ($\varepsilon_{max}$ 10 900).

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) W. F. SEMMLER, *Ber.*, 40, 1907, p. 2960.
(2) J. VON BRAUN et G. WERNER, *Ber.*, 62, 1929, p. 1057.
(3) Y. KISHIDA, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 465.
(4) J. WOLINSKY et W. BARKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 636.

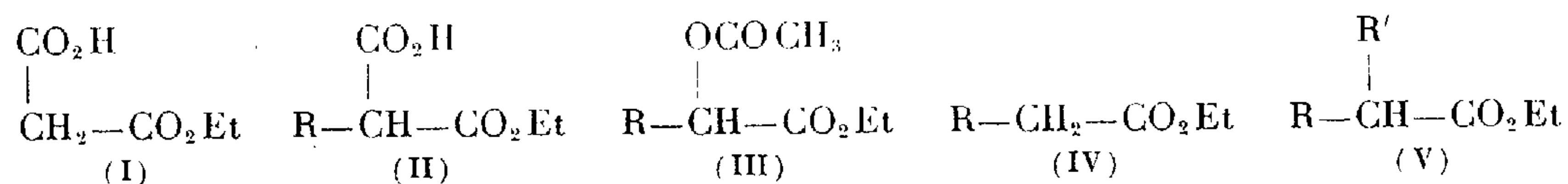
(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Chimie appliquée, Institut du Pin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi du malonate acide d'éthyle pour la synthèse d'esters et d'α-acétoxyesters.* Note (*) de MM. **Massoud Rouhi-Laridjani** et **Michel Vilkas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le malonate acide d'éthyle (I) donne avec deux équivalents d'amidure de sodium un dérivé disodé permettant son alcoylation. On peut préparer ainsi directement les acides-esters alcoylmaloniques (II), les α-acétoxyesters (III) et les esters (IV) à partir des halogénures d'alcoyle RX, ainsi que les esters ramifiés (V) à partir de deux halogénures RX et R'X.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons décrit une réaction permettant de passer des demi-esters maloniques (II) aux α-acétoxyesters (III) par oxydation au moyen du tétracétate de plomb, suivie de décarboxylation. Les corps de départ étaient préparés par demi-saponification des malonates neutres monosubstitués, ce qui constituait une nouvelle méthode d'obtention des acétoxyesters (III) en trois étapes à partir des halogénures d'alcoyle RX.

Nous montrons à présent qu'il est possible de simplifier les opérations et d'augmenter les rendements en condensant directement un halogénure d'alcoyle avec le dérivé disodé du malonate acide d'éthyle (I) au sein de l'ammoniac liquide.




Dans le sel sodique de (I) un hydrogène méthylénique est encore suffisamment mobile pour réagir, au moins partiellement, avec l'amidure de sodium. Cette propriété rappelle le comportement de l'acide phénylacétique, également susceptible de donner un dérivé disodé dans des conditions analogues ([2]). Le carbanion ainsi obtenu est capable de déplacer l'halogène d'un halogénure d'alcoyle primaire, facilement pour les premiers termes et les halogénures particulièrement réactifs tels que le chlorure de benzyle, plus difficilement avec les chaînes plus longues ou ramifiées. Contrairement à ce qui se passe lors de l'alcoylation du malonate d'éthyle sodé, tant que la proportion stœchiométrique de sodium est respectée, on n'observe aucune dialcoylation, même avec le sulfate de méthyle, et l'acide-ester méthylmalonique par exemple (II, $R=CH_3$) est obtenu pur avec 60 % de rendement (*voir* tableau I, ligne 2).

L'action du tétracétate de plomb sur le produit brut de la réaction précédente conduit après décarboxylation à l'acétoxyester (III), avec un rendement global (par rapport à l'halogénure d'alcoyle de départ) meilleur que dans notre première méthode (tableau I, ligne 3).

Si, par contre, au lieu de faire agir $(AcO)_4Pb$, on soumet l'acide-ester alcoylmalonique brut (II) à la pyrolyse vers 200°, la décarboxylation se produit et l'on recueille par distillation l'ester (IV). Nous avons donc là accessoirement une variante plus simple de la synthèse malonique d'acides en $C_{n+2}$ en partant d'halogénures d'alcoyle en $C_n$ (tableau I, ligne 4).

Enfin, il est possible de préparer par cette méthode les esters α-ramifiés (V) en ajoutant au mélange réactionnel, après réaction de l'halogénure RX, un troisième équivalent d'amidure de sodium, suivi du deuxième halogénure R'X. Les rendements en (V) après extraction et pyrolyse sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU I.

*Rendements en pour-cent de la théorie (par rapport à RX).*

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. R....... | Me. | Et. | *n*-Pr. | *n*-Bu. | *i*-Bu. | *n*-Heptyle. | Allyle. | Benzyle. |
| 2. (II).... | 60 | 62 | 66 | 74 | 21 | Se décomposent par distillation | | |
| 3. (III)... | 40 | 49 | 43 | 51 | – | 43 | 33 | Noircit |
| 4. (IV)... | 50 | 64 | 60 | 66 | 12 | 40 | 63 | 65 |

TABLEAU II.

*Rendements en pour-cent de la théorie (par rapport à RX et R'X).*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| R.............. | Et | Et | Et | *n*-Bu |
| R'............. | Et | *n*-Bu | Benzyle | *n*-Bu |
| (V)............ | 55 | 58 | 56 | 60 |

*Mode opératoire.* — Le malonate acide d'éthyle (I) est préparé avec 70 % de rendement par saponification partielle du malonate neutre selon le procédé de Marguery ([3]) légèrement modifié.

Dans un tricol refroidi vers —40° (agitateur, ampoule à brome, réfrigérant à carboglace) contenant environ 200 ml d'ammoniac liquide et un peu de nitrate ferrique, on ajoute par petites portions 4,6 g (0,2 at-g) de sodium. Après disparition de la couleur bleue, on verse goutte à goutte, en une demi-heure, 13,2 g (0,1 mole) de malonate acide d'éthyle, puis 0,1 mole d'halogénure, on laisse 4 à 6 h à la température de reflux de l'ammoniac, ajoute 200 ml d'éther anhydre, laisse évaporer l'ammoniac, reprend par l'eau chlorhydrique, lave avec une solution concentrée de chlorure de sodium, sèche sur sulfate de soude et évapore l'éther. Le résidu est ensuite :

— soit distillé sous 0,1 à 0,2 mm pour obtenir les alcoylmalonates acides d'éthyle (II);

— soit oxydé par le tétracétate de plomb comme dans ([1]) pour obtenir les acétoxyesters (III);

— soit pyrolysé dans un ballon à distiller vers 200°, puis distillé pour obtenir les esters linéaires (IV).

Pour la synthèse des esters ramifiés (V), après réaction du premier halogénure d'alcoyle, on ajoute dans le tricol 0,1 mole d'amidure de sodium dans l'ammoniac préparé à part, puis 0,1 mole du deuxième halogénure, et continue comme précédemment.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) M. Vilkas et M. Rouhi-Laridjani, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2544.

(2) C. R. Hauser et W. J. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4942.

(3) F. Marguery, *Bull. Soc. chim.*, (3), 33, 1905, p. 541.

*(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action du chlorure cobalteux anhydre, sur les réactifs de Grignard, en présence d'un dérivé halogéné aliphatique. Réaction de duplication de molécules.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Morizur** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

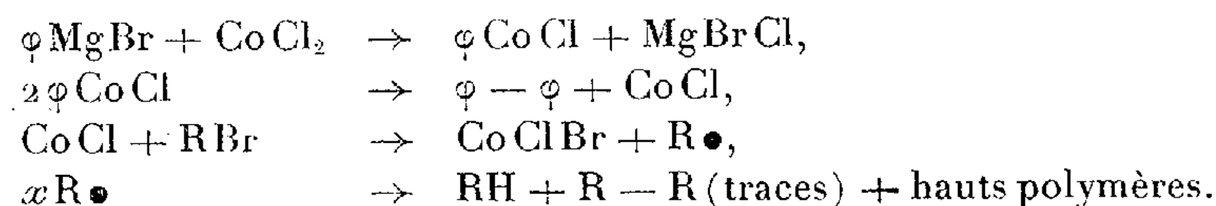
Dans cette Note les auteurs étudient l'action du chlorure cobalteux anhydre, sur différents organomagnésiens aromatiques en solution éthérée anhydre, en présence d'un dérivé halogéné aliphatique : le bromure de butyle, qui conduit à la formation du dimère du radical aromatique de l'organomagnésien.

M. S. Kharasch [1] a étudié les effets des chlorures métalliques de différents métaux (chrome, cobalt, cuivre, fer, nickel et, manganèse) sur les réactifs de Grignard, en présence d'un dérivé halogéné organique.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le chlorure cobalteux anhydre.

Par exemple le bromure de phénylmagnésium (0,13 M) réagit sur une solution éthérée anhydre d'un dérivé halogéné aliphatique ou aromatique (0,1 M) contenant en suspension du chlorure cobalteux anhydre (0,01 M), en donnant du diphényle avec un rendement de l'ordre de 80 à 90 %.

Afin d'expliquer, que d'aussi faibles proportions de chlorure cobalteux anhydre, suffisent pour effectuer la duplication du radical organique du magnésien utilisé, M. S. Kharasch [1] a suggéré le processus réactionnel suivant :




Nous avons appliqué cette réaction aux organomagnésiens correspondant aux dérivés halogénés suivants : parabromocumène, β-bromopropylbenzène, β-bromoisopropylbenzène, parabromoterbutylbenzène, bromo-2 thiophène; en utilisant les proportions de réactifs suivantes : Ar.MgBr, 0,34 M, $CoCl_2$, 0,025 M, R.Br, 0,25 M.

Le bromure de butyle étant utilisé comme dérivé halogéné aliphatique.

*Partie expérimentale.* — On prépare le chlorure cobalteux anhydre par déshydratation sous pression réduite (2 mm de mercure) en présence d'anhydride phosphorique en utilisant un dessiccateur de Brahm et Wetzel à une température de 140°C.

L'opération demande 5 à 6 h pour transformer le chlorure cobalteux hydraté, 6 mol d'eau, de couleur rose, en chlorure cobalteux anhydre de couleur bleu pâle.

L'appareillage est constitué d'un ballon à trois tubulures auquel on a adapté : une ampoule à brome, un agitateur mécanique, et, un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium.

On introduit : la solution éthérée anhydre de bromure de butyle, puis le chlorure cobalteux anhydre dans le ballon, et, le réactif de Grignard sous atmosphère d'azote dans l'ampoule à brome.

La réaction étant exothermique, la vitesse d'addition de l'organomagnésien doit suffire à entretenir un léger reflux de l'éther. Cette opération effectuée, on porte l'ensemble à ébullition pendant 2 h, afin de terminer la réaction.

Après avoir hydrolysé le mélange, en présence d'acide acétique, séparé et séché la phase organique, chassé l'éther, le résidu est soumis à une distillation fractionnée sous vide.

Les liquides sont purifiés par rectification sous pression réduite. Les solides sont purifiés par recristallisation.

Nous avons ainsi obtenu :

Le diisopropyl-4.4′ diphényle, à partir du bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium avec un rendement de 50 %.

Point de fusion, lit. : F 64-65°C, trouvé : F 65°C.

Analyse : $C_{18}H_{22}$, calculé %, C 90,69; H 9,30; trouvé %, C 90,51; H 9,28.

Le dibenzyl-2.3 butane, à partir du bromure de β-propylmagnésium benzène avec un rendement de 53 %.

Point d'ébullition : $É_{0,7}$ 110°C.

Analyse : $C_{18}H_{22}$, calculé %, C 90,69; H 9,30; trouvé %, C 90,89; H 9,25.

Le diphényl-2,5 hexane, à partir du bromure de β-isopropylmagésium benzène avec un rendement de 55 %.

Point d'ébullition, lit. : $É_{12}$ 185°C, trouvé : $É_{3}$ 140°C.

Analyse : $C_{18}H_{22}$, calculé %, C 90,69; H 9,30; trouvé %, C 90,73; H 9,26.

Le diterbutyl-4.4′ diphényle à partir du bromure de *p*-terbutylphénylmagnésium avec un rendement de 60 %.

Point de fusion, lit. : F 128-129°C, trouvé : F 127°C.

Analyse : $C_{20}H_{26}$, calculé %, C 90,16; H 9,83; trouvé % : C 89,94; H 9,82.

Le dithiényle-2.2′ à partir du bromure de thiényl-2 magnésium avec un rendement de 25 %.

Point d'ébullition, lit. : $É_{12}$ 125-128°C, trouvé $É_{12}$ 125°C.

Point de fusion, lit. : F 33°C, trouvé F : 33-34°C.

Analyse : $C_8H_6S_2$, calculé %, C 57,78; H 3,63; S 38,57; trouvé %, C 57,67; H 3,62; S 38,66.

Les rendements ont été calculés à partir des quantités de dérivés halogénés aromatiques introduites dans la réaction.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) W. A. WATERS, *Vistas in Free-Radical Chemistry* (Livre consacré aux œuvres de Kharasch), p. 124-129.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés aminoalcoyliques des acides chlorobenzyloxy- et chlorobenzylthio-acétiques, en vue de l'étude de leur action sur le système nerveux.* Note (*) de Mme **André Viout** et M. **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les esters et amides diéthyl- et diméthyl-aminoéthyliques ont été obtenus par action de l'aminoalcool ou de l'amine correspondante sur l'ester éthylique des acides *p*-chloro-benzyloxy- et -benzylthio-acétiques.

Nous exposons dans cette Note les résultats de l'étude à laquelle nous avons soumis, en vue d'en comparer l'activité pharmacologique à celle des esters et amides des acides chlorophénoxyacétiques [1], un certain nombre de dérivés aminoalcoyliques des acides chlorobenzyloxy- et chlorobenzylthio-acétiques. Le mode d'obtention et le comportement chimique de ces acides et de leurs esters éthyliques avaient fait l'objet de Communications antérieures à l'Académie des Sciences [2].

Les esters diéthylaminoéthyliques et diméthylaminoéthyliques ont été obtenus par une trans-estérification des esters éthyliques, eux-mêmes préparés par action du chlorure de benzyle approprié sur le glycolate et le thioglycolate d'éthyle sodé. Les trans-estérifications de cette nature s'effectuent généralement en présence d'un catalyseur, mais nous avons pu observer que la fonction amine tertiaire suffit à assurer une trans-estérification à peu près totale, un excès de l'aminoalcool favorisant la réaction et pouvant être récupéré par la suite. A notre connaissance, ce fait n'avait pas été signalé dans la littérature pour la préparation de tels esters.

L'action de la diméthylaminoéthylamine et de la diéthylaminoéthylamine en excès sur les esters éthyliques a conduit aux amides par application de la méthode habituelle.

Les esters et amides ont été distillés sous une pression de 0,02 à 0,05 mm de mercure, puis transformés en chlorhydrates. Ces chlorhydrates sont toujours plus ou moins hygroscopiques, mais leur hygroscopicité diminue par recristallisation. Dans le cas du diéthylaminoéthyl-*p*-chlorobenzylthioacétamide, nous avons obtenu un produit visqueux qui, malgré de nombreux essais, n'a pu être isolé sous forme cristalline. Le tartrate n'a pas donné de meilleurs résultats.

Les composés préparés ont été soumis à une étude pharmacologique dont les conclusions seront publiées postérieurement.

Partie expérimentale. — 1. *p-Chlorobenzyloxyacétate d'éthyle et p-chlorobenzylthioacétate d'éthyle.* — Nous avons suivi la méthode préconisée par A. Viout et H. Gault [2]. Elle consiste à faire agir le chlorure de *p*-chlorobenzyle sur le glycolate (ou le thioglycolate) d'éthyle sodé, en milieu toluènique et à la température de reflux. Les rendements en ester glycolique distillé deux fois, ont été de 50-55 % avec le glycolate et de 75 % avec le thioglycolate, par rapport au chlorure de benzyle mis en œuvre.

2. *Esters et amides dialcoylaminoalcoyliques.* — On chauffe 0,05 mol d'ester éthylique, 0,1 mol de dialcoylaminoéthanol ou de dialcoylamino-éthylamine dans un ballon surmonté d'une petite colonne à laquelle est adapté un réfrigérant descendant. La solution est portée d'abord à 100-110°, puis le chauffage est réglé de manière à ce que la température en haut de la colonne ne dépasse pas 80°. La solution jaunit et l'alcool est éliminé au fur et à mesure de sa formation qui se manifeste par une douce ébullition du mélange réactionnel. Le chauffage est continué pendant environ 8 h, puis l'aminoalcool en excès est éliminé sous le vide de la trompe à eau. Le résidu est distillé à l'aide de la pompe à palettes.

| | Esters et amides. | É (°C/mm). | Rdts en prod. dist. (%). |
|---|---|---|---|
| 1..... | $p$-Cl—$C_6H_4$—$CH_2$—$OCH_2$—$CO_2$—$(CH_2)_2$—$N(C_2H_5)_2$ | 138-140/0,05 | 86 |
| 2..... | $p$-Cl—$C_6H_4$—$CH_2$—$OCH_2$—$CO_2$—$(CH_2)_2$—$N(CH_3)_2$ | 130/0,05 | 70 |
| 3..... | $p$-Cl—$C_6H_4$—$CH_2$—$OCH_2$—CO—NH$(CH_2)_2$—$N(C_2H_5)_2$ | 168-170/0,05 | 85 |
| 4..... | $p$-Cl—$C_6H_4$—$CH_2$—$OCH_2$—CO—NH$(CH_2)_2$—$N(CH_3)_2$ | 151-154/0,02 | 70 |
| 5..... | $p$-Cl—$C_6H_4$—$CH_2$—$SCH_2$—$CO_2$—$(CH_2)_2$—$N(C_2H_5)_2$ | 147-150/0,04 | 30 |
| 6..... | $p$-Cl—$C_6H_4$—$CH_2$—$SCH_2$—$CO_2$—$(CH_2)_2$—$N(CH_3)_2$ | 148-149/0,04 | 50 |
| 7..... | $p$-Cl—$C_6H_4$—$CH_2$—$SCH_2$—CO—NH$(CH_2)_2$—$N(C_2H_5)_2$ | 175-180/0,03-0,04 | 35 |
| 8..... | $p$-Cl—$C_6H_4$—$CH_2$—$SCH_2$—CO—NH$(CH_2)_2$—$N(CH_3)_2$ | 185-190/0,04 | 75 |

| Chlorhydrates des bases. | F (°C). | | Analyses. C. | H. | N. | Cl. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... $C_{15}H_{22}O_3NCl$, HCl | 92 | Calc. | 53,57 | 6,84 | 4,16 | 21,13 |
| | | Tr. | 53,11 | 6,90 | 4,50 | 20,92 |
| | | | 52,91 | 6,71 | 4,27 | 21,02 |
| 2... $C_{13}H_{18}O_3NCl$, HCl | 142 | Calc. | 50,64 | 6,16 | 4,67 | 23,00 |
| | | Tr. | 50,49 | 6,29 | 4,58 | 23,48 |
| | | | 50,46 | 6,13 | 4,60 | 23,64 |
| 3... $C_{15}H_{23}O_2N_2Cl$, HCl | 93 | Calc. | 53,76 | 7,16 | 8,35 | 21,19 |
| | | Tr. | 53,38 | 7,34 | 8,35 | 20,44 |
| | | | 52,85 | 7,46 | – | – |
| 4... $C_{13}H_{19}O_2N_2Cl$, HCl | 141 | Calc. | 50,81 | 6,51 | 9,12 | 23,02 |
| | | Tr. | 51,14 | 6,87 | 9,27 | 23,09 |
| | | | 51,33 | 6,87 | 9,29 | 22,82 |
| 5... $C_{15}H_{22}O_2NClS$, HCl | 96 | Calc. | 51,13 | 6,53 | 3,97 | 20,17 |
| | | Tr. | 51,17 | 6,68 | 4,04 | 19,49 |
| | | | 50,87 | 6,51 | 4,27 | 19,38 |
| 6... $C_{13}H_{18}O_2NClS$, HCl | – | Calc. | 48,14 | 5,86 | 4,32 | 21,91 |
| | | Tr. | 47,89 | 6,00 | 4,66 | 21,47 |
| | | | 47,79 | 6,00 | 4,38 | 21,44 |
| 7... $C_{15}H_{23}ON_2ClS$ | 120 | Calc. | 57,25 | 7,31 | 8,90 | – |
| | | Tr. | 56,80 | 7,42 | 8,98 | – |
| | | | 56,89 | 7,46 | – | – |
| 8... $C_{13}H_{19}ON_2ClS$, HCl | 140 | Calc. | 48,29 | 6,13 | 8,67 | 21,98 |
| | | Tr. | 48,03 | 6,30 | 8,67 | 21,94 |
| | | | 48,02 | 6,13 | 8,95 | 21,80 |

3. *Chlorhydrates.* — Les bases sont dissoutes dans l'éther anhydre et transformées en chlorhydrates par passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec. Les chlorhydrates sont recristallisés dans l'éthanol anhydre ou dans un mélange d'alcool et d'éther anhydres.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) G. THUILLIER, P. RUMPF et J. THUILLIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2081; 250, 1960, p. 1674.

(2) H. GAULT et A. VIOUT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 713-714; A. VIOUT et H. GAULT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1162.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., Bellevue.*)

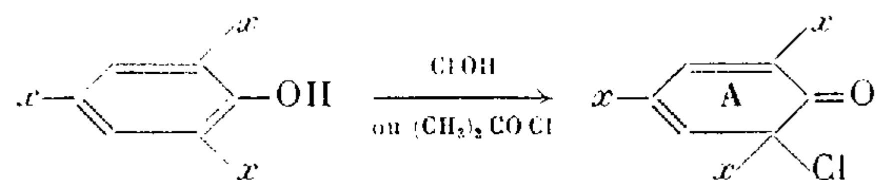
CHIMIE ORGANIQUE. — « *Pseudohypochlorites d'aryle* » *dérivés de composés sulfonés*. Note de M. **Mir Hedayatullah**, présentée par M. Marcel Delépine.

Action de l'acide hypochloreux et des hypochlorites d'alcoyle sur les phénols trisubstitués en positions 2, 4, 6 par les groupes $—SO_3H$, $—SO_3Na$ et $—SO_2—N(RR')$.

Les réactifs qui conduisent aux « pseudohypochlorites d'aryle » sont sans action sur le phénol trisubstitué en positions 2, 4, 6 par le groupe sulfonique ou par ses sels neutres.

Par contre, les trisulfamides correspondantes, dérivant d'amines secondaires, sont transformées en ces « pseudohypochlorites ».

La réaction se produit par simple contact des solutions benzéniques des sulfamides avec des solutions aqueuses d'acide hypochloreux ou avec des hypochlorites d'alcoyle, elle se manifeste par l'apparition d'une coloration intensément jaune et, dans la technique mettant en œuvre l'acide hypochloreux, par transfert du pouvoir oxydant de la couche aqueuse à la solution benzénique. Par élimination du solvant sous vide, on recueille des produits présentant l'aspect extérieur des « pseudohypochlorites » dérivés des polyhalogénophénols. Notre étude a montré en effet qu'il s'agit bien des dérivés de la chloro-6 cyclohexadiène-2.4 one-1 (A),




$x$ représentant les groupes $—SO_2—N(RR')$ avec :

*a*. $R=R'=C_2H_5$. — Analyse : $C_{18}H_{32}ClN_3O_7S_3$, calculé %, Cl 6,64; « Cl actif » 13,28; N 7,87; S 17,95; trouvé %, Cl 6,67; « Cl actif » 13,20; N 7,73; S 17,85.

*b*. $R=R'=n\text{-}C_3H_7$. — Analyse $C_{24}H_{44}ClN_3O_7S_3$, calculé %, Cl 5,73; « Cl actif » 11,46; N 6,80; S 15,54; trouvé %, Cl 5,85; « Cl actif » 11,31; N 6,75; S 15,31.

*c*. $R=R'=n\text{-}C_4H_9$. — Analyse $C_{30}H_{56}ClN_3O_7S_3$, calculé %, Cl 5,05; « Cl actif » 10,10; N 5,98; S 13,69; trouvé %, Cl 5,22; « Cl actif » 10,0; N 6,01; S 13,25.

*d*. $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$. — Analyse $C_{27}H_{26}ClN_3O_7S_3$, calculé %, « Cl actif » 11,14; trouvé %, « Cl actif » 11,0.

En effet, l'examen spectrophotométrique de ces produits dans l'infrarouge montre la présence d'un ensemble de vibrations caractéristiques du cycle hexadiénonique, bande C=O à 5,95 μ et bande C=C à 6,28 μ. Par ailleurs, ces produits sont jaunes, ce qui exclut une structure paraquinonoïde. Tous les composés connus de ce type, à structure paraquinonoïde

sont incolores et présentent dans l'ultraviolet un coefficient d'extinction moléculaire beaucoup plus élevé que celui de leurs isomères à structure orthoquinonoïde.

C'est ainsi que le coefficient d'extinction moléculaire de l'hexachloro-2.3.4.4.5.6 cyclohexadiène-2.5 one-1 est de 15 900, alors que celui de son isomère ortho, l'hexachloro-2.3.4.5.6.6 cyclohexdiène-2.4 one-1 n'est que d'environ 4 000 [1], [2].

Les mesures effectuées sur les plus stables de nos produits ont donné les valeurs suivantes dans l'ultraviolet :

| | | $\lambda_{max}$. | ε. |
|---|---|---|---|
| (*a*) | $x = SO_2—N(C_2H_5)_2$ | 296 mμ | 2 980 |
| (*b*) | $x = SO_2—N(C_3H_7)_2$ | 294 » | 2 990 |
| (*c*) | $x = SO_2—N(C_4H_9)_2$ | 297 » | 2 950 |

Ces nouveaux pseudohypochlorites sont détruits après 15 à 20 mn de chauffage à 60°, de leurs solutions dans des solvants inertes.

L'examen de leur stabilité en fonction du temps, à température ordinaire, à l'abri de la lumière, en suivant la variation du pouvoir oxydant montre que les dérivés d'amines aromatiques, à l'état solide, perdent déjà 10 % de ce pouvoir oxydant dans les 2 h qui suivent leur isolement et que la stabilité des dérivés d'amines aliphatiques diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone des restes alcoyles.

Ils sont sensibles à l'action de l'eau qui régénère les phénols de départ.

Les iodures alcalins en solutions aqueuses neutres ou acides réagissent instantanément avec mise en liberté d'iode et formation de phénols.

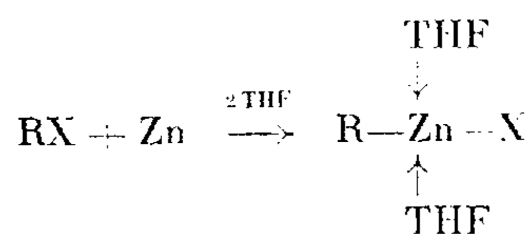
(1) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 340.
(2) R. FORT, *Ann. Chim.*, 1959, p. 203-247.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie tinctoriale, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'emploi des organozinciques solvatés à la préparation des organomercuriques mixtes.* Note de M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Charles Dufraisse.

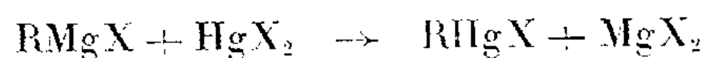
Les organozinciques solvatés obtenus dans l'attaque du zinc par les éthers halohydriques au sein du tétrahydrofuranne réagissent sur les chlorures et bromures mercuriques pour conduire aux organomercuriques mixtes correspondants. Dans les séries allylique, propargylique et benzylique l'emploi du zinc constitue un progrès certain, les éthers halohydriques de ces séries étant beaucoup moins sensibles à la réaction de doublement qui est parfois prépondérante dans la formation des organomagnésiens.

Nous avons déjà signalé [1] à [5] l'obtention au sein du tétrahydrofuranne d'organozinciques à l'état solvaté, suivant le schéma

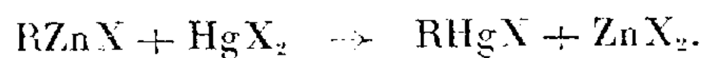


Dans le cadre de l'étude générale de ces organométalliques nous avons été amené à examiner leur réactivité vis-à-vis des halogénures mercuriques.

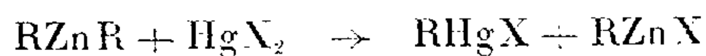
En présence d'un défaut d'organomagnésien la double décomposition



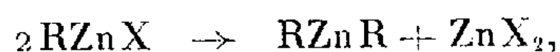
est tout à fait classique. En substituant le zinc au magnésium nous avons observé une réaction analogue



Mais l'existence des formes mixtes RMgX ou RZnX est devenue tout à fait improbable; comme dans le cas des organomagnésiens [6] il faut plutôt voir les organozinciques solvatés sous la forme symétrique RZnR associée à $ZnX_2$. La formation des organomercuriques mixtes résulterait alors des réactions élémentaires



immédiatement suivi de



d'où possibilité d'une réaction totale, ce qui est confirmé par nos rendements toujours supérieurs à 50 %. L'absence de RHgR montre que RHgX doit être moins réactif que $HgX_2$.

Par souci de simplification nous conserverons néanmoins dans la suite du texte l'écriture classique RZnX, malgré les restrictions qu'il convient d'apporter quant à l'existence de telles molécules.

Dans tous les cas, zinciques saturés, α-phénylés, α-acétyléniques et α-éthyléniques, cette préparation a été extrêmement facile, alors que vis-à-vis des groupements carbonylés seuls les zinciques des deux derniers types réagissent bien, les saturés et les α-phénylés se montrant très paresseux. Il faut noter que dans nos conditions expérimentales, même en présence d'un défaut d'halogénure mercurique, nous n'avons jamais observé la formation d'organomercurique symétrique RHgR. Il en résulte que l'extraction du produit de la réaction est grandement facilitée : on jette la masse réactionnelle dans une quantité importante d'eau légèrement acidulée, l'organomercurique précipite et tous les sels métalliques présents passent dans la phase aqueuse. L'organomercurique, simplement lavé à l'alcool, possède un point de fusion qui ne varie pas (ou tout au plus de 1°) par recristallisation.

Il est du reste évident que notre préparation ne présente guère d'intérêt en série saturée, les magnésiens étant alors facilement accessibles. Il n'en est plus de même dans les séries allylique, propargylique et benzylique. Nous avons condensé les principaux résultats de ces recherches dans le tableau suivant :

| Bromures. | Organozinciques. | Organomercuriques. | | F brut. | F pur. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_2{=}CH{-}CH_2Br$ | $CH_2{=}CH{-}CH_2ZnBr$ | $CH_2{=}CH{-}CH_2HgBr$ | (7) | 125 | 125 | 69 |
| | | $CH_2{=}CH{-}CH_2HgCl$ | (8) | 110 | 111 | 83 |
| $\varphi{-}CH_2Br$ | $\varphi{-}CH_2ZnBr$ | $\varphi{-}CH_2HgBr$ | (9) | 118 | 118 | 75 |
| | | $\varphi{-}CH_2HgCl$ | (10) | 109 | 110 | 83 |
| $\varphi{-}C{\equiv}C{-}CH_2Br$ | $\varphi{-}C{\equiv}C{-}CH_2ZnBr$ ; $\varphi{-}C(ZnBr){=}C{=}CH_2$ | $\varphi{-}C{\equiv}C{-}CH_2HgBr$ | | 114 | 114 | 68 |
| | | $\varphi{-}C{\equiv}C{-}CH_2HgCl$ | | 107 | 108 | 77 |
| $\varphi{-}C{\equiv}C{-}CH(Br){-}CH_3$ | $\varphi{-}C(ZnBr){=}C{=}CH{-}CH_3$ | $\varphi{-}C(HgBr){=}C{=}CH{-}CH_3$ | | 129 | 129 | 53 |
| | | $\varphi{-}C(HgCl){=}C{=}CH{-}CH_3$ | | 122 | 123 | 60 |

Toutes les analyses des organomercuriques présents dans ce tableau ont un pourcentage de carbone correct. Les points de fusion des composés déjà connus ($CH_2{=}CH{-}CH_2HgX$ et $\varphi{-}CH_2HgX$) sont ceux de la littérature, sauf pour $\varphi{-}CH_2HgCl$ que nous trouvons fondant à 110° au lieu de 107°.

Les structures acétyléniques et alléniques de $\varphi{-}C{\equiv}C{-}CH_2HgX$ et de $\varphi{-}C(HgX){=}C{=}CH{-}CH_3$ ont été déterminées par spectrographie infrarouge et, dans les limites de la sensibilité de l'appareil, on peut affirmer que ces mercuriques sont exempts de leur isomère synionique.

L'organozincique préparé à partir de $\varphi{-}C{\equiv}C{-}CH_2Br$ est très certainement un mélange des deux formes $\varphi{-}C{\equiv}C{-}CH_2ZnBr$ (I)

et $\varphi$—C(ZnBr)=C=$CH_2$ (II) ainsi que le montre l'analyse infrarouge : bandes fines et intenses à 2 160 $cm^{-1}$ [forme (I)] et à 1 900 $cm^{-1}$ [forme (II)], bandes qui disparaissent après condensation d'un réactif, carbonylé par exemple. Dans la double décomposition avec $HgX_2$ seul $\varphi$—C≡C—$CH_2$ HgX prend naissance. La réaction est donc absolument synionique et c'est un argument très fort en faveur d'un mécanisme par carbanion mésomère libre. Le stade final serait la réunion des particules $^+$HgX et $\varphi-\overset{\delta-}{\underset{1}{C}}\equiv\underset{2}{C}=\overset{\delta'-}{\underset{3}{C}}H_2$ ($\delta > \delta'$). Polarité et encombrement stérique s'opposent et c'est ce dernier facteur qui l'emporte pour déterminer la fixation de $^+$HgX sur le carbone 3.

Par contre, lorsque le point de départ est $\varphi$—C≡C—CHBr—$CH_3$, le carbanion mésomère qui entrerait en jeu dans la formation de l'organomercurique est $\varphi-\overset{\delta-}{\underset{1}{C}}\equiv\underset{2}{C}=\overset{\delta'-}{\underset{3}{C}}H-CH_3$ ($\delta > \delta'$). Ce carbanion présente un encombrement comparable sur les carbones 1 et 3 et seul le facteur polarité doit alors jouer, d'où la fixation de $^+$Hg sur le carbone 1, plus négatif. C'est bien ce que confirme l'expérience.

Il résulte de ce travail que les organozinciques solvatés dans le tétrahydrofuranne sont parfaitement aptes à la préparation des organomercuriques mixtes. La substitution du zinc au magnésium est même un progrès certain en séries benzylique, allylique et propargylique. Dans ce dernier cas un mécanisme par carbanion mésomère libre est proposé.

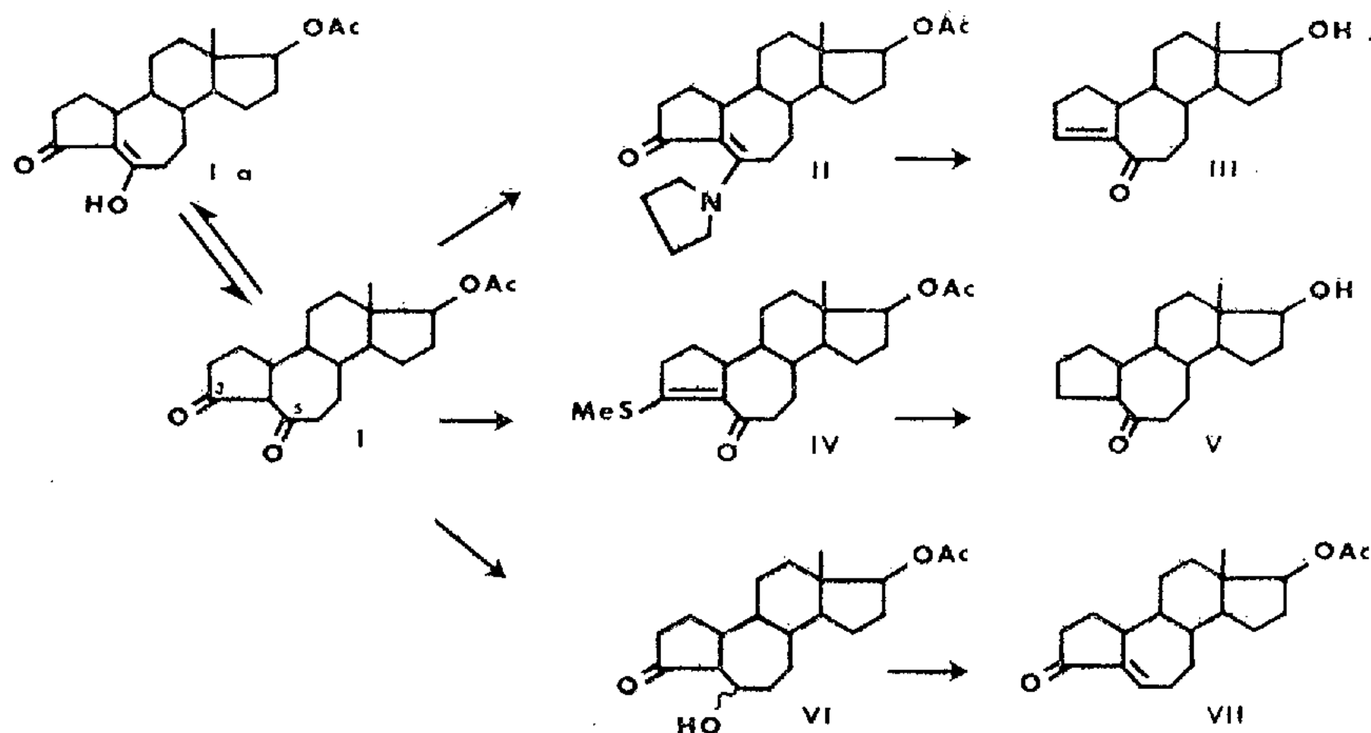
(1) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 161.
(2) Ch. Prévost et coll., *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2054.
(3) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1229.
(4) M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1475.
(5) Ch. Prévost et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 679.
(6) R. Hamelin, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 684.
(7) Vijayaraghavan, *Chem. Ab.*, 1942, p. 4477.
(8) Kharash et coll., *J. Org. Chem.*, 3, 1939, p. 405.
(9) Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 167.
(10) Kharash et coll., *J. Org. Chem.*, 3, 1939, p. 347.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La 19-nor 10 (5 → 4)-abéotestostérone.*
Note (*) de MM. **Georges Muller** et **Jacques Martel**, présentée par M. Léon Velluz.

Après des tentatives infructueuses cherchant à éliminer par voie indirecte l'oxygène en 5 du 17-acétate de 5-hydroxy 19-nor-abéotestostérone, les auteurs ont pu obtenir, par hydrogénation catalytique de la 3.5-dicétone correspondante suivie de déshydratation, l'acétate de 19-nor 10 (5 → 4)-abéotestostérone, isomère de la 19-nor-testostérone.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit l'accès aux 19-nor 10 (5 → 4)-abéostéroïdes par rupture et recyclisation d'un 19-nor $\Delta^{5(10)}$-stéroïde. Le terme de nos recherches était alors le produit dicarbonylé-3.5 (I), dont la forme énolique en 5 (I *a*) correspondait au 17-acétate de la 5-hydroxy 19-nor 10 (5 → 4)-abéotestostérone.

Sur cette substance, nous avons cherché à supprimer l'hydroxyle en 5. Après deux tentatives infructueuses que nous croyons devoir rapporter dans cette Note, il nous a été finalement possible d'obtenir le produit cherché : la 19-nor 10 (5 → 4)-abéotestostérone, isomère de la 19-nor-testostérone.




*a.* L'action directe des hydrures mixtes alcalins, hydrure de lithium-aluminium ou borohydrure de potassium, nous était apparue d'emblée insuffisamment sélective. Aussi avons-nous cherché à bloquer la cétone en 3, la moins encombrée, semblait-il, sous forme ènaminée pour pouvoir ensuite réduire uniquement le carbonyle en 5 et déshydrater le β-cétol en cétone insaturée.

Après condensation de la pyrrolidine, conduisant comme prévu à un composé monocétonique (F 178°, $[\alpha]_D + 192°$) [2], la réduction par l'hydrure de lithium-aluminium a fourni intermédiairement un alcool qui s'est déshydraté lors de l'hydrolyse de la fonction ènamine.

Nous avons ainsi séparé un produit (F 153°, $[\alpha]_D + 42°$) dont l'absorption infrarouge (1670 $cm^{-1}$) a prouvé qu'il comportait un carbonyle sur un cycle heptagonal, conjugué avec une double liaison.

Contrairement à notre attente, dans les conditions ci-dessus, c'est donc le carbonyle en 5, et non en 3, qui se trouve bloqué sous forme d'ènamine (II) ensuite transformée en monocétone éthylénique (III).

*b*. Nous avons essayé de mettre à profit la plus grande réactivité du carbonyle en 5 pour le transformer en éther méthylthioénolique par action du méthylmercaptan en milieu acide. L'accès au dérivé éthylénique attendu aurait résulté, cette fois, de la réduction du thioéther par le nickel de Raney.

En fait, si l'intermédiaire sulfuré (F 117°, $[\alpha]_D + 133°$) put être facilement réduit jusqu'au stade du méthylène (F 134°, $[\alpha]_D + 94°$), il fut impossible dans nos essais de désactiver suffisamment le catalyseur pour s'arrêter au dérivé éthylénique. Par ailleurs, la présence dans le spectre infrarouge d'une bande située à 1693 $cm^{-1}$ a révélé que le carbonyle était sur un cycle heptagonal, c'est-à-dire en position 5.

Ainsi, dans cette seconde tentative, le carbonyle en 3 réagit avec le méthylmercaptan pour fournir le thioéther (IV) et ultérieurement la monocétone saturée (V).

*c*. C'est finalement l'hydrogénation catalytique directe, quoique peu sélective, qui permet d'atteindre le but fixé.

En présence de noir palladié et d'acide acétique l'attaque du carbonyle apparaît légèrement plus rapide en 5 qu'en 3. Nous avons pu isoler ainsi le cétol (VI) (F 198-200°, $[\alpha]_D - 145°$).

La déshydratation par l'acide acétique au reflux fournit de la sorte l'acétate de 19-nor-abéotestostérone (VII) (F 112-113°, $[\alpha]_D - 5°$), dont la structure a été confirmée par la présence dans le spectre infrarouge d'une bande à 1724 $cm^{-1}$ et dans le spectre ultraviolet d'un maximum à 250 m$\mu$ correspondant à une pentanone conjuguée. La position de la double liaison a pu être fixée en 4-5 par l'examen du spectre NMR qui présente pour $\tau = 3,1$ un pic correspondant à un atome d'hydrogène fixé sur une double liaison, ce qui semble réellement exclure l'éventualité d'une migration de la double liaison 4-5 en 4-10.

Le cétol isomère (F 148°, $[\alpha]_D + 125°$) correspondant à la réduction de la cétone en 3 a été isolé dans les eaux mères. Sa déshydratation par l'acide acétique au reflux a conduit à l'acétate en 17 de l'heptanone éthylénique (III).

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) L. Velluz, G. Muller, J. Mathieu et A. Poittevin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4084.

(2) Pouvoirs rotatoires déterminés en chloroforme.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

MINÉRALOGIE. — *Synthèse et genèse de l'hydrargillite.* Note (*) de M. **Adrien Herbillon** et M^lle **Marie-Claire Gastuche**, présentée par M. Jean Wyart.

La courbe de solubilité dans l'eau de l'aluminium en fonction du pH délimite trois domaines de stabilité. Le premier, situé dans la zone acide, est celui où est stable le cation aluminium hydraté $Al(H_2O)_6^{3+}$, hexacoordonné (Brosset) [1]. A pH élevé, l'aluminium se solubilise sous la forme aluminate où le métal est généralement considéré comme tétracoordonné.

Entre ces deux domaines extrêmes s'étend la zone de précipitation spontanée de l'hydroxyde. En général, les floculats obtenus à température ambiante dans cette zone sont caractérisés par une surface spécifique d'autant plus étendue et une hydratation d'autant plus faible que le pH de précipitation est élevé. La coordinence du métal, mesurée par le déplacement de la raie de fluorescence $AlK_\alpha$ [2], [3] sur l'échantillon séché se rapproche de 6 dans les produits obtenus dans la zone alcaline de précipitation et de 4 dans les substances recueillies dans la zone acide (tableau). Du point de vue structural, les floculats ne présentent aucun des caractères des trihydrates cristallisés. Comme l'ont reconnu Calvet et coll. [4], Papée, Tertian et Biais [5], les spectres de diffraction des rayons X contiennent éventuellement des raies attribuables aux réflexions principales de la boehmite mais plus larges et plus diffuses. Les auteurs cités ont appelé « pseudo-boehmite » le produit correspondant. Ce caractère pseudo-cristallin est d'autant mieux marqué que le pH de précipitation est élevé; les gels d'alumine obtenus dans la zone acide d'insolubilisation sont totalement amorphes (tableau).

| pH d'obtention. | Temps de maturation (mois). | Température (°C). | Surface spécifique (m²/g). | Contenu en eau de constitution. | % $Al^{IV}$. | RX. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 0 | 20 | 193 | 24,9 | 36 | Psb |
| | 1 | 20 | 184 | 21,1 | 20 | Psb |
| | 3 | 20 | 111 | 21,3 | — | Psb |
| 8 | 1 | 80 | 270 | 18,3 | | Psb |
| 6,5 | 0 | 20 | 80 | 29,9 | — | Am |
| | 1 | 20 | 12 | 32,0 | — | Am |
| | 3 | 20 | 34 | 33,9 | — | Am |
| 6,5 | 1 | 80 | 110 | 30,3 | 60 | 80 % Am + 20 % Gb |
| 5,5 | 0 | 20 | 59,3 | 37,3 | 67 | Am |
| | 3 | 20 | 116,5 | 39,5 | 50 | Am |
| 4,8 | 0 | 20 | 8 | 45,5 | 60 | Am |
| | 1 | 20 | 6 | 42,2 | | Am |
| | 3 | 20 | 6 | 44,2 | — | Am |

*Note :* Psb, pseudoboehmite; Am, amorphe; Gb, gibbsite (hydrargillite).

La charge des gels est positive dans la zone acide et négative dans la zone alcaline. On peut s'attendre dès lors à ce que des anions s'introduisent au cours de la floculation dans le gel obtenu en milieu acide, tandis qu'en milieu alcalin, les principales impuretés seraient de nature cationique. Les anions chlorure, nitrate, sulfate, déformeraient la sphère de coordination et s'opposeraient à la distribution régulière de six ligands autour de l'aluminium [Marboe et Bentur ([6])].

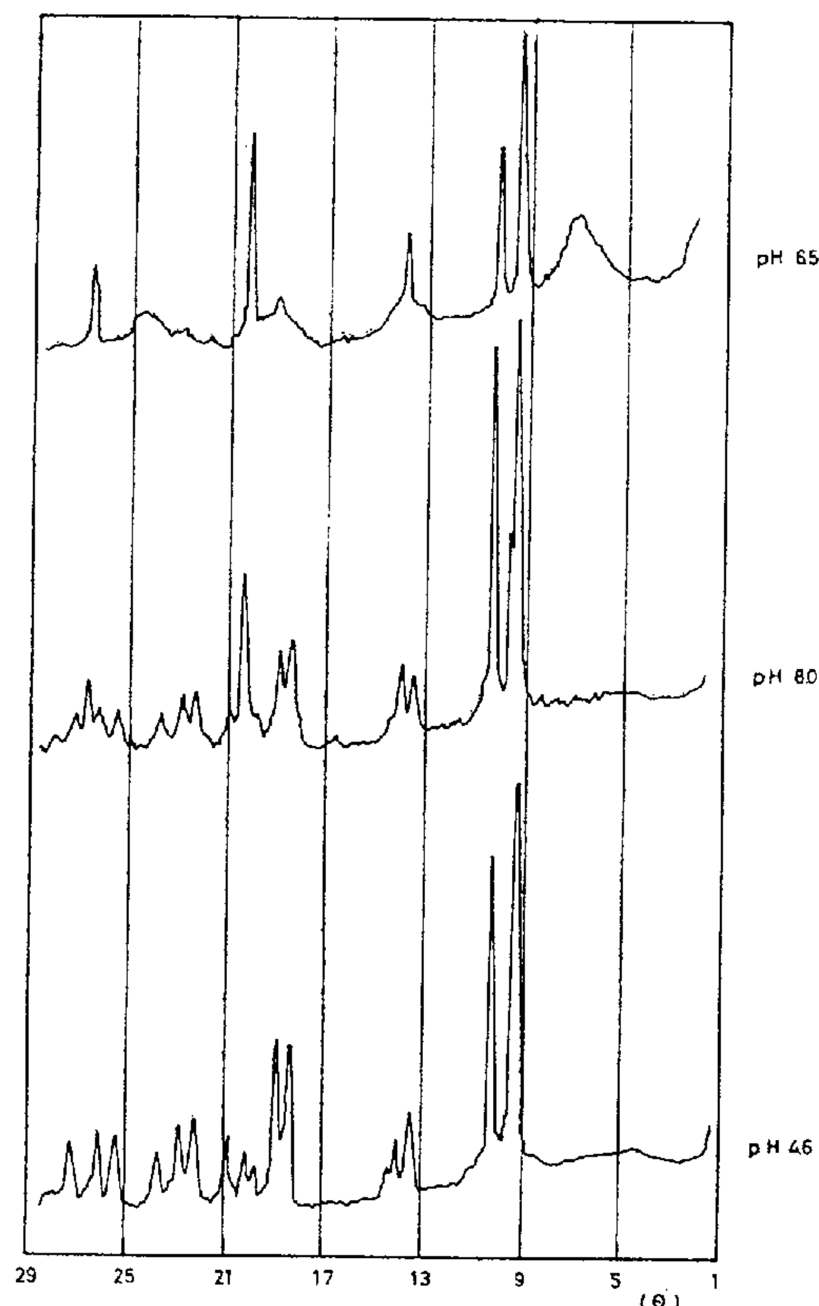



Fig. 1.

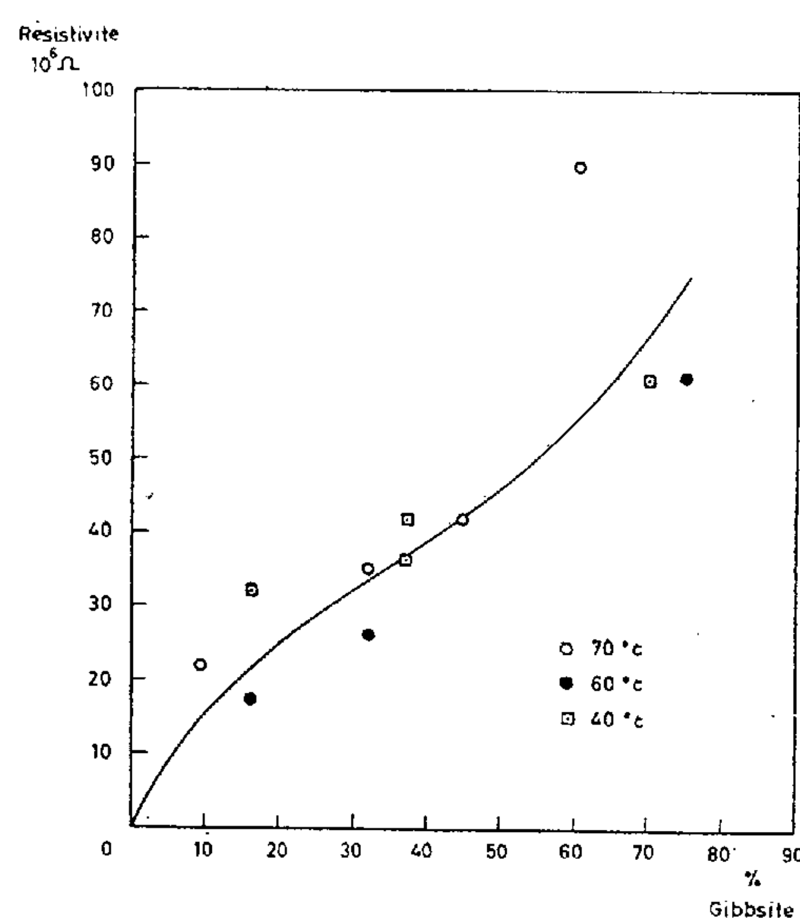



Fig. 2.

Fig. 1. — Diagrammes de rayons X des gels dialysés : *a.* précipité à pH 6,5; *b.* précipité à pH 8; *c.* précipité à pH 4,6-4,8.

Fig. 2. — Évolution du contenu en hydrargillite des gels dialysés à pH 4,6 en fonction de la résistivité du compartiment extérieur.

Une désionisation complète amènera probablement un réarrangement structural profond, se marquant par l'évolution de la coordinence de l'aluminium de IV à VI et par la production de trihydrate cristallisé.

C'est ce qu'on constate expérimentalement lorsqu'on soumet à la dialyse continue, dans un sac de cellulose, un gel fraîchement précipité. Quel que soit le pH de précipitation, on obtient après un temps variable, dépendant du pH et de la température, une substance où la totalité de l'aluminium est à l'état de coordinence VI et dont la structure cristalline dépend du pH

initial de précipitation. On obtient à pH 8 un mélange d'hydrargillite et de bayerite; pH 4,6 de l'hydrargillite uniquement et à pH 6,5 un mélange de bayerite et de pseudo-boehmite (*fig.* 1). En cours de dialyse le pH évolue pour se stabiliser finalement vers 5,2-5,4, quel que soit le point de départ.

L'influence de la désionisation sur l'avancement du degré de cristallisation est prouvée à la figure 2 où la conductivité dans le compartiment extérieur est mesurée en fonction de l'accroissement de la teneur en hydrargillite du produit séché. Lorsqu'on suit l'évolution de cette teneur en fonction de la durée de l'expérience, on constate l'existence d'un temps de latence au cours duquel s'élimine la majeure partie des impuretés : l'énergie d'activation de ce processus est approximativement de 5,5 kcal, ordre de grandeur normal pour un processus de diffusion ionique. Dès que l'induction est finie, l'hydrargillite cristallise, mais la vitesse de ce processus est sensiblement indépendante de la température. La taille des particules obtenues est cependant d'autant plus grande que la température est élevée.

A pH 4,8, on distingue en général quatre stades dans l'évolution du précipité. Un premier où la masse du précipité frais se dissocie en une infinité de petites sphérules, un second, où le précipité blanc initial s'est transformé en un sol transparent qui, au microscope électronique se révèle constitué de sphérules homodisperses de 20 à 50 Å de diamètre, un troisième (stade somatoïde), au cours duquel les sphérules s'assemblent en plaques dont les formes et dimensions rappellent déjà le cristal final, enfin le stade cristallin où la morphologie hexagonale du trihydrate est parfaite.

A notre connaissance la synthèse des trihydrates cristallins n'avait jamais été réalisée à pH acide et neutre et d'autre part, le processus décrit explique la formation des bauxites dans les régions tropicales, abondamment drainées par des eaux acides de faible force ionique.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) C. BROSSET, G. BIEDERMAN et L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, 1952, p. 1917-1926.
(2) C. DE KIMPE, M. C. GASTUCHE et G. W. BRINDLEY, *Amer. Min.* 1962 (sous presse).
(3) M. C., GASTUCHE, J. J. FRIPIAT et DE C. KIMPE, *Colloque Int. C.N.R.S. Genèse et Synthèse des Argiles*, Paris, 1961.
(4) E. CALVET, P. BOIVINET, M. NOËL, H. THIBON, A. MAILLARD et R. TERTIAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 99-108.
(5) D. PAPÉE, R. TERTIAN et R. BIAIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1301-1310.
(6) E. C. MARBOE et S. BENTUR, *Silicates Industriels*, 26, n° 9, 1961, p. 389-399.

(*Laboratoire des Colloïdes et de Chimie minérale, I. N. E. A. C., Institut Agronomique, Héverlé-Louvain, Belgique.*)

GÉOLOGIE. — *Sur une discordance angulaire entre les unités II et III du Cambro-Ordovicien au Sud-Est de la plaine de Dider (Tassili des Ajjers).* Note (*) de MM. **Serge Beuf** et **Lucien Montadert**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L. Lessard et J. P. Bertrand [1], puis J. Borocco et R. Nyssen [2], ont décrit entre les unités III et IV une « discordance de ravinement ».

A l'occasion de recherches sédimentologiques [3] effectuées dans le Sud-Est de la plaine de Dider, rive droite de l'oued Messiradjene, des phénomènes comparables ont été observés entre les unités II et III autour d'un point dont les coordonnées géographiques sont les suivantes 25° 10′ N et 8° 33′ E (feuille 1/200 000e Iherir-Dider).

Les grès à tigillites de l'unité III (talus psammitique), concordants à l'Est avec les grès de l'unité II, deviennent, en quelques centaines de mètres à l'Ouest, discordants sur ces derniers. Leur pendage pratiquement horizontal, prend alors une valeur générale comprise entre 10 et 20°.

En cet endroit, sur les grès de l'unité II, formant une falaise de 40 m, les grès à tigillites sont venus se mouler; aucune trace de flexure des bancs n'est visible dans l'unité II.

Le contact entre les deux formations est souligné par une surface ferrugineuse, sans graviers, ni conglomérats, qui correspond à une pente irrégulière présentant divers gradins; les grès à tigillites moulent ces gradins et leur pendage varie parallèlement. Sur cette pente, l'unité III présente aussi des variations rapides de faciès (lentilles de quartzites, bancs à tigillites d'épaisseur variable).

L'examen du terrain et le lever structural au 1/1000e montrent sans ambiguïté qu'il existait là un relief antérieur au dépôt de l'unité III. Les grès de l'unité II ne présentent cependant aucun indice suggérant que la formation de ce relief se soit effectuée pendant leur dépôt; l'ordonnance des bancs et leur structure sont parfaitement régulières. La formation du relief est donc postérieure au dépôt de cette unité.

Il y a trois explications possibles à l'absence de conglomérats et autres produits de démantellement :

1° les produits de démantellement se seraient accumulés dans une zone située plus en aval, non visible parce que n'affleurant pas;

2° les produits de démantellement auraient été enlevés avant le dépôt du III;

3° Il n'y aurait jamais eu de produits de démantellement, ce relief n'ayant jamais été émergé et étant toujours demeuré à une profondeur supérieure à l'action des vagues qui sont, avec l'érosion continentale, les facteurs générateurs de galets.

Nous pensons qu'il pourrait s'agir simplement d'un relief créé par un

jeu de failles, postérieur au dépôt de l'unité II, dont le compartiment haut serait resté propre, n'ayant jamais été soumis à des agents de démantellement importants.

La direction générale de cet accident, non visible sur le terrain, est Sud-Est - Nord-Ouest et correspond au flanc Est de la dépression de l'oued Messiradjene. Cette dépression, remplie d'autre part de grès quartzites et argiles de l'unité IV, est le prolongement Sud-Est de celle de la plaine de Dider décrite par J. Borocco et R. Nyssen (2).

En effet, là, comme dans la plaine de Dider, on constate par endroits que l'unité IV repose directement sur l'unité II accompagnée de phénomènes de ravinements (conglomérats ferrugineux, blocs emballés), décrits ailleurs par ces auteurs.

Schématiquement, dans une dépression liée vraisemblablement à des failles postérieures au dépôt de l'unité II, les grès à tigillites de l'unité III se sont déposés. Mais le colmatage de cette dépression n'ayant pas été complet en cet endroit, des pentes subsistaient encore au sommet du dépôt de l'unité IV, qui l'a remplie et en a raviné les bords.

Ce schéma s'il était généralisable, fournirait peut-être la clef de certains épaississements rapides de l'unité IV constatés par ailleurs.

Nous rapportons ces observations parce qu'elles établissent que, tout au moins dans la région de Dider (4) les paléoreliefs importants ne sont pas exclusivement localisés dans le temps, juste avant le dépôt de l'unité IV, celui que nous venons de décrire s'est formé avant le dépôt de l'unité III.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) L. Lessard et J. P. Bertrand, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 8, 1958, p. 72-75.

(2) J. Borocco et R. Nyssen, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1, 1959, p. 197-207.

(3) Mission sédimentologique de l'Institut français du Pétrole dans les Tassilis (1961-1962).

(4) La même discordance, de l'unité IV sur le toit de l'unité III, a été observée à Tamadjert.

*(Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)*

GÉOLOGIE. — *Observations sur le Mésozoïque a faciès brianconnais des environs d'Acceglio (Alpes Cottiennes, Italie); Découverte du Crétacé supérieur fossilifère.* Note (*) de M. **Roger Lefèvre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Nouvelle découverte de microfaunes du Crétacé supérieur dans la couverture calcaire de la bande d'Acceglio; présence probable du Malm; confirmation du charriage des Schistes Lustrés piémontais sur cette série briançonnaise, avec coussinet tectonique basal de cargneules ou de serpentines.

La bande d'affleurements permo-werféniens d'Acceglio-col du Longet ([1]) est séparée des Schistes Lustrés qui l'entourent par une mince liseré de calcaires métamorphiques. Pour P. Termier ([2]) et S. Franchi ([3]), ces calcaires étaient triasiques, mais ce dernier affirmait l'autochtonie des Schistes Lustrés, tandis que le premier en faisait une nappe de charriage. Récemment, S. Conti ([4]), bien que défenseur de l'idée de l'autochtonie de ces Schistes Lustrés, a montré le caractère transgressif des calcaires métamorphiques sur le Permo-Werfénien, tout en les rapportant à l'Infralias. De leur côté, en 1957, J. Debelmas et M. Lemoine ([5]), ([6]), puis A. Michard ([7]) en 1959, ont reconnu le faciès briançonnais de ces calcaires, leur attribuant un âge malm et crétacé supérieur-paléocène par analogie avec leurs équivalents non métamorphiques du Briançonnais classique. Il a fallu attendre la récente découverte au col du Longet ([8]) de microfaunes du Sénonien (*Globotruncana*) dans cette même série calcaire pour confirmer à la fois son âge, et la position allochtone des Schistes Lustrés sur la bande d'Acceglio (en les admettant liasiques et jurassiques bien que non fossilifères).

Nos recherches, effectuées entre Acceglio et la Rocca la Marchisa au Nord, nous ont montré la constance de la succession : série « siliceuse » permo-werfénienne (gneiss, micachistes, anagénites, quartzites), calcaires métamorphiques, Schistes Lustrés, sur le bord ouest de la bande d'Acceglio. (Les descriptions suivantes se rapportent toutes à ce seul bord ouest.)

Le flanc sud-ouest du Monte Ruissas montre les terrains suivants se succédant du Nord-Est au Sud-Ouest et bas en haut (*fig.* 1) :

1. Anagénites permiennes et quartzites blancs werféniens formant l'essentiel de la masse montagneuse;

2. Premier groupe de marbres : marbre gris, un peu feuilleté, très gréseux, contenant de véritables galets de quartzites triasiques (1 à 5 m); marbre noir à grain grossier, très feuilleté (1 à 2 m); enfin, marbre massif blanc ou rosé, rappelant à certains endroits et de façon frappante le marbre de Guillestre par ses traînées verdâtres et brunâtres en amandes (1 à 5 m);

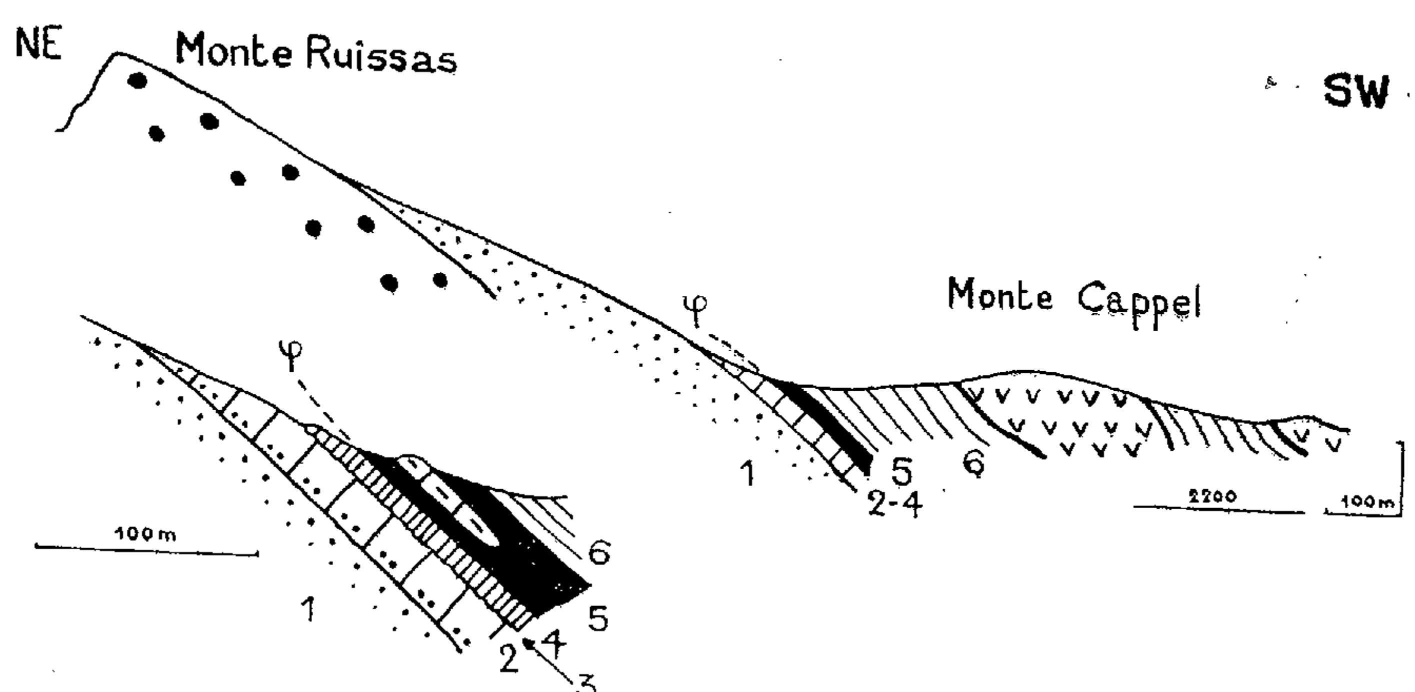
3. Croûte ferrugineuse et phosphatée ( « hard-ground » ), d'épaisseur centimétrique, contenant des *Globotruncana* et des Globigérines (Crétacé

supérieur), surprenantes par leur état de conservation dans un milieu métamorphique;

4. Deuxième groupe de marbres : ils sont typiquement homologues des marbres chloriteux néocrétacés-paléocènes de la Vanoise (1 à 5 m);

5. Important niveau de cargneules, englobant des bancs de dolomie grise à filets blancs évoquant les dolomies ladiniennes briançonnaises (10 à 15 m);

6. Enfin, les Schistes Lustrés avec ophiolites, formant le Monte Cappel.




Des coupes comparables se retrouvent en de nombreux endroits, mais souvent écaillées ou incomplètes : au pied est de la Costa Sebolet (avec hard-ground à *Globotruncana*); à la Grange Serri Di Mezzo (avec hard-ground ne nous ayant pas encore fourni de microfaune); sur le flanc sud du Monte Ruissas; et enfin tout près d'Acceglio.

En ce dernier point, au premier lacet du chemin menant aux Grange Mongardino et Serri, dans le vallon d'un petit affluent de la Maïra, sans nom sur les cartes, la coupe malheureusement très écaillée, permet de reconnaître :

1. Les quartzites blancs d'abord conglomératiques, puis à grain fin homogène;

2. Une formation schisteuse gréso-micacée, à quartz roses et gros blocs de quartzites;

3. Un groupe de marbres assez complexe au point de vue tectonique, mais où l'on reconnaît : des marbres gris, roses et blancs à passées très gréseuses, semblables au premier groupe de marbres précédents, mais toutefois sans marbre noir; plusieurs niveaux de hard-grounds qui nous ont aussi fourni la microfaune à *Globotruncana* et Globigérines; des marbres chloriteux massifs à passées roses;

4. Un niveau de serpentines en lentilles de dimensions métriques, associées à des bancs de marbres sombres, auquel succèdent les Schistes Lustrés contenant les roches vertes d'Acceglio.

La coupe observée sur le flanc sud du Monte Ruissas (dans le vallon du Rio delle Grange, à 500 m environ de sa source et sur sa rive droite), montre entre anagénites-quartzites et marbre gris siliceux de base, une formation schisteuse gréso-micacée analogue à celle d'Acceglio, mais contenant des blocs dolomitiques plus ou moins arrondis, souvent brêchiques. Nous sommes donc en présence d'une roche détrique post-triasique transgressive sur les anagénites-quartzites et supportant les marbres siliceux gris, comparable aux conglomérats à ciment « micaschisteux » décrits ailleurs dans la même zone (5), (6).

Ainsi nous sommes maintenant en mesure de généraliser à l'ensemble de la bande d'Acceglio-col du Longet les résultats suivants :

L'âge néocrétacé, ou néocrétacé-paléocène, des marbres chloriteux superposés aux niveaux à *Globotruncana*; l'âge malm au moins de la partie supérieure du premier groupe de marbres, celle qui évoque le véritable marbre de Guillestre et qui supporte les niveaux en question; enfin, si au col du Longet rien ne laisse supposer sur le terrain le contact anormal des Schistes Lustrés sur leur substratum, dans les environs mêmes d'Acceglio il est invariablement souligné par des lits, aussi minces soient-ils, soit de cargneules (comme quelques kilomètres plus au Nord à Bellino (7), où toute microfaune faisait défaut dans les terrains autochtones), soit de serpentines, auxquels nous sommes conduits à attribuer une signification tectonique majeure, même en l'absence de preuves paléontologiques de l'âge des Schistes Lustrés susjacents. Sur ce dernier point nous rejoignons les vues récemment développées par A. Michard (9) sur l'importance des « coussinets tectoniques » dans la masse principale des Schistes Lustrés situés immédiatement à l'Est de la bande d'Acceglio-col du Longet.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) *Voir* la *carte géologique au* 1/100 000e F. 78-79 (Dronero-Argentera) et les feuilles Prazzo et Bellino de la *carte topographique au* 1/25 000e.

(2) P. Termier, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 25, 1925, p. 847.

(3) S. Franchi, *Boll. Del R. Uff. Geol. Ital.*, 21, no 14, 1926.

(4) S. Conti, *Boll. Serv. Geol. Ital.*, 75, 1953, p. 491 et 525; 77, (2), 1955, p. 1 à 52.

(5) J. Debelmas et M. Lemoine, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 3, 1957, p. 38.

(6) M. Lemoine, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 4, 1957, p. 41.

(7) A. Michard, *Bull. Soc. Geol Fr.* 7e série, 1, 1959, p. 52 à 61.

(8) M. Lemoine, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 9, 1960, p. 234.

(9) A. Michard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2726.

*(Laboratoires de Paléontologie de l'École des Mines de Paris et de Géologie dynamique de la Sorbonne.)*

GÉOLOGIE. — *Mise en évidence et correspondance de séquences faunistiques et lithologiques dans le Paléogène nord-aquitain.* Note (*) de M. **André Klingebiel** Mlle **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La répartition paléogéographique et stratigraphique des Foraminifères et plus spécialement des Nummulites, dans le Nord de l'Aquitaine, révèle l'existence de séquences faunistiques analogues aux séquences lithologiques.

Dans le cadre des séries sédimentaires du Paléogène nord-aquitain, la répartition des divers types morphologiques de Foraminifères se révèle soumise à certains principes qui peuvent être particulièrement bien mis en évidence par l'examen de la diversification des faunes de Nummulites. De même qu'un sédiment est défini par les proportions relatives des éléments lithologiques primordiaux (clastiques, colloïdes, carbonates), chaque population de Nummulites doit son cachet à un mélange particulier des types morphologiques essentiels (plat, lenticulaire, globuleux). Le cas le plus typique est celui où seul, l'un d'entre eux représente la quasi-totalité des individus, les deux autres n'existant qu'au titre d'éléments accessoires. Nous citerons dans l'Éocène inférieur, les sables à *Nummulites planulatus*, les argiles marneuses à *N. globulus* et les calcaires à *N. burdigalensis*. Dans l'Éocène moyen, les sables à *N. aquitanicus* et les calcaires à *N. uroniensis*. Au contraire, les dépôts dans lesquels les divers constituants lithologiques présentent des proportions relatives sensiblement égales, sont caractérisés par un mélange faunistique complexe mais non anarchique. Ainsi, dans les calcaires marno-gréseux de la zone à *N. lævigatus* du Bordelais, on observe une association groupant principalement *N. lævigatus*, *N. uroniensis* et *N. discorbinus*. De plus, il résulte de nos observations que, non seulement chaque morphotype de Nummulites est qualitativement associé à l'un des termes lithologiques d'une série séquentielle (1) mais aussi qu'il présente quantitativement des variations analogues.

Au sein de dépôts synchrones, l'étude statistique des faunes de Nummulites montre, qu'en fonction de sa localisation paléogéographique, la dominance d'un type donné est liée à celle d'un constituant lithologique particulier. Par exemple, dans le Lutétien, les formes plates (*N. lævigatus*) caractérisent les formations marines calcaréo-sableuses proches du littoral, les formes globuleuses (*N. uroniensis*) abondent dans les calcaires de la province néritique profonde, les espèces lenticulaires (*N. discorbinus*) prédominent dans la zone intermédiaire à sédimentation essentiellement marneuse. On constate ainsi, une transformation progressive de l'assemblage des Nummulites par passage latéral, plus ou moins rapide, d'un

type à un autre, celui qui domine dans une zone devenant, de part et d'autre de celle-ci, d'importance mineure. En conséquence, une transgression progressive ou un retrait lent de la mer déterminent une migration horizontale des faciès qui s'accompagne corrélativement d'un décalage d'ensemble de la localisation géographique des trois types morphologiques. Ces observations nous conduisent à penser que, dans les bassins non perturbés par des phénomènes tectoniques contemporains, il est possible de retrouver une telle zonation horizontale concomitante des diverses formes de Nummulites et des lithofaciès.

Dans la succession verticale de dépôts qui illustre une séquence sédimentaire normale, on observe un ordonnancement analogue de ces différents types morphologiques, cette fois, juxtaposés dans le temps. Par exemple, trois termes lithologiques constituent la séquence qui représente le Lutétien dans le Bordelais : ce sont des calcaires sableux à la base, puis des marnes parfois finement sableuses et des calcaires au sommet. Il y correspond une superposition de trois biozones respectivement caractérisées par *Nummulites lævigatus*, *N. discorbinus* et *N. uroniensis*.

L'observation de nombreuses séquences semblables montre que, dans une succession sédimentaire tranquille, se réalise une série verticale de Nummulites : formes plates, puis lenticulaires, enfin globuleuses, que nous sommes amenés à considérer comme une séquence faunistique virtuelle normale. Les anomalies qui peuvent s'y manifester soulignent alors des perturbations notables dans l'évolution des conditions de milieu, au sein de la phase sédimentaire considérée.

Par ailleurs, le facteur temps surimpose à ce schéma des variations morphologiques mineures qui affectent respectivement les trois types initialement reconnus et définissent secondairement des stades successifs de l'évolution des phylums. Ainsi, les *N. uroniensis* rencontrés, en base de séquence, dans les faciès calcaires de la zone néritique profonde, sont-ils légèrement distincts de ceux qui se trouvent dans les calcaires du sommet. La différence existant entre eux est d'autant plus accentuée que l'intervalle de temps qui les sépare est plus grand.

L'examen similaire des biozones de Nummulites dans le cadre des trois séquences lithologiques majeures qui définissent l'Éocène nord-aquitain, révèle une répétition du même enchaînement virtuel des types morphologiques. Mais aux phases analogues de ces séquences ne correspondent plus des morpho-types absolument identiques. Aux faciès détritiques de l'Éocène inférieur sont associées des Nummulites typiquement plates, radiées (*N. planulatus* s. l.); les dépôts littoraux également sableux de l'Éocène moyen sont caractérisés par des formes comparables relativement plates (*N. lævigatus*), mais présentant ce caractère à un degré moindre que les précédentes, dont elles diffèrent en plus par certains autres traits importants. Dans les calcaires sableux de la base de l'Éocène supérieur, enfin, le même type aplati, considéré par rapport à l'ensemble des Nummu-

lites de cette période, est illustré par *N. brongniarti*, espèce légèrement lenticulaire et granuleuse. De même qu'on constate une modification progressive entre les lithofaciès des phases homologues de séquences majeures successives, de même, on observe une transformation évolutive des morpho-types essentiels qui y sont inclus. Ainsi, en ce qui concerne les Nummulites plates, à la période éocène correspond une séquence illustrée par un phylum dont *N. planulatus* et *N. brongniarti* illustrent respectivement les termes basal et sommital.

*En conclusion*, l'étude des Nummulites révèle l'existence de séquences faunistiques virtuelles dont les stades évolutifs peuvent être homologués aux termes lithologiques des séquences sédimentaires. Comme pour celles-ci, il nous semble possible de distinguer des séquences majeures et des séquences mineures, la valeur relative des divers critères de systématique pouvant être déduite de l'ordre de la séquence à laquelle ils sont associés.

Ces observations nous paraissent n'être qu'un exemple très représentatif de principes généraux affectant à des degrés divers tous les groupes de Foraminifères au Paléogène.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

[1] M. Veillon et M. Vigneaux, *C. R. somm. Soc. Geol. Fr.*, 1960, p. 243-244.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Subsidence continue et discontinue dans le Houiller.* Note de M. **Alexis Bouroz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La subsidence, dans un bassin houiller, présente des périodes d'enfoncement lent et continu, séparées par des périodes de descente brusque, mais toujours de petite amplitude. Il est possible d'évaluer approximativement les épaisseurs minimales de sédiments déposés en période lente et continue. Les couches de houille, en particulier, appartiennent à ce dernier processus.

L'interprétation des phénomènes de subsidence dans les bassins houillers nécessite de rappeler d'abord les faits d'observation intangibles suivants :

1° Un bassin houiller est à sédimentation de type flysch ou molassique, mais à l'influence marine faible ou nulle et où la houille représente une fraction importante en volume des dépôts au moment de la sédimentation. La sédimentation terrigène y est toujours très active et tend à combler plus ou moins rapidement tout volume d'eau libre [1].

2° Une veine de houille et ses environnements immédiats au *mur*, en *intercalaires* et parfois au *toit* (sols de végétation) se sont déposés en hauteur d'eau très faible, n'excédant pas quelques décimètres, puisque les végétaux pouvaient y vivre en place.

3° Par comparaison avec ce qu'on peut observer dans les tourbières actuelles ou fossiles ou en tenant compte des phénomènes de tassement différentiel directement observable entre les couches de houille et les bancs de grès, on s'accorde à admettre qu'une couche de houille paléozoïque représente, au moment de son dépôt, une bouillie végétale de 10 à 15 fois plus épaisse.

Avec ces données, admises par tous les auteurs, confrontons les diverses interprétations émises sur le mode de formation et d'enfouissement d'une couche d'une certaine épaisseur, 3 m par exemple, ce qui n'est pas exceptionnel dans les bassins paraliques et tout à fait courant dans les bassins limniques; une telle couche représentait, au moment de son dépôt, une épaisseur de 30 à 40 m de sédiments végétaux [2].

A. Placer une subsidence brusque, d'une telle amplitude, à la base de la couche, revient à admettre une allochtonie totale pour sa formation, ce qui est en contradiction avec la présence du faciès sol de végétation dans les intercalaires schisteux, dans la majorité des bassins. D'autre part, une subsidence brusque, intervenant avant le dépôt de la couche et d'une importance telle que celle-ci puisse se déposer en totalité, créerait un vide en eau profonde qui, en régime d'alluvionnement de type molassique, serait rapidement comblé par la sédimentation terrigène (sans compter la quasi-certitude d'une invasion marine en bassin paralique, phénomène en réalité exceptionnel).

B. Placer une subsidence brusque au toit de la couche [3], alors qu'on est bien forcé d'admettre que son mur n'a pu se former qu'après comblement

du bassin, revient à admettre que 30 à 40 m de sédiments végétaux ont pu se former en l'air, sur un bassin déjà rempli, sans descente concomitante de l'aire de réception; cela est proprement impensable.

C. Force est donc d'admettre que, pour permettre le dépôt d'une couche d'une certaine épaisseur, la subsidence a dû jouer d'une façon continue et avec une vitesse telle que l'alluvionnement végétal et exceptionnellement celui des récurrences schisteuses a compensé continuellement l'augmentation relative de la hauteur d'eau dans le bassin, celle-ci restant toujours dans les limites de la vie végétale. Bien sûr, il a pu y avoir quelques saccades, mais les faits observés montrent que leur amplitude reste négligeable par rapport aux possibilités constantes de vie d'alluvionnement phytogène, aussi l'explication qui nous a paru la plus adéquate est la notion de *vitesse critique de subsidence* (4), qui est inscrite dans les faits et a d'ailleurs été évoquée implicitement depuis longtemps (5).

La connaissance approfondie qu'on a des séries stratigraphiques du houiller du Nord de la France permet d'apprécier, compte tenu de coefficients de tassement adéquats [10 pour la houille, 5 pour les schistes fins, 2 pour les schistes gréseux et 1 pour les grès (6)], le pourcentage des sédiments déposés dans la zone des sols de végétation, en hauteur d'eau minimale, c'est-à-dire d'une façon certaine en période de subsidence lente et continue : il varie, suivant la richesse en charbon, entre 40 et 55 %. Il s'agit donc bien là d'un phénomène normal, et paradoxalement, ce sont les faisceaux les plus pauvres en houille qui présentent les pourcentages les plus élevés, ce qui montre que le processus joue aussi bien pendant le dépôt des stériles.

Il n'en reste pas moins que le phénomène de la subsidence rapide existe lui aussi et a pu interrompre la formation d'une couche de houille et certains bancs de grès de grande extension géographique reposant directement sur un sol de végétation sont une preuve excellente de l'existence d'une subsidence brutale : la forêt est noyée et détruite avant d'avoir eu le temps de former une couche de houille et le banc de grès, souvent conglomératique à sa base, est venu coiffer l'ancienne aire d'extension de la forêt dans une lame d'eau relativement épaisse. Le cas des bancs de grès contenant des arbres debout est un cas intermédiaire où l'enlisement de la forêt s'est opéré avec moins de brutalité, permettant d'enrober la végétation en position de vie sans la détruire immédiatement. Mais, de toute façon, la hauteur de la lame d'eau libre après une subsidence rapide n'excédait pas, en général, quelques mètres. Dans le cas extrême du niveau marin de Rimbert qui peut atteindre 25 m d'épaisseur, on constate trois récurrences fossilifères, séparées par des bancs de grès qui semblent indiquer que la descente a pu se produire en plusieurs fois.

Cependant, le mécanisme de la subsidence n'est qu'un des éléments du problème, celui du mode d'arrivée des sédiments est aussi important et celui-ci, que ce soit dans la zone des lagunes à niveaux de très grande

extension géographique ou dans la zone des rivières à méandres, à faciès très rapidement variables, se fait par apport latéral, la sédimentation détritique ne recouvrant pas la totalité des surfaces disponibles dans le même temps, laissant ainsi la possibilité à la houille de se déposer en d'autres parties de l'aire de sédimentation : la preuve en est que, dans certaines séries stratigraphiques, on s'élève par voie latérale dans la série sans quitter le charbon grâce aux dichotomies de couche (ce que certains géologues appellent la structure en « métal déployé » ); ceci est bien une preuve de le subsidence lente et continue de cette fraction de la série.

Comment faire entrer tous ces faits d'observation dans la théorie de l'énallaxie (7) qui, basée sur des observations très pertinentes, subdivise les cyclothèmes en séries grossières ou fines? D'après ce qui précède, il nous apparaît que c'est dans la période des subsidences saccadées qu'il faut placer les séquences feldspathiques grossières (rajeunissement du relief) et dans la période des subsidences lentes et continues, les séquences détritiques plus fines, puisque ce sont ces dernières qui contiennent le charbon.

*En résumé,* les deux modes de subsidence se trouvent présents dans un bassin houiller et l'on peut apprécier l'ordre de grandeur de ce qui est redevable à chacun d'eux; l'essentiel, dans cette appréciation, est de ne pas quitter le fil d'Ariane que constitue le sol de végétation sous peine de se perdre au milieu de faits d'une portée moins générale ou d'une interprétation plus douteuse.

(1) A. Bersier, *Ecl, Géol. Helv.*, 51, n° 3, 1958, p. 842.

(2) On ne peut invoquer sérieusement une compaction importante de la couche au fur et à mesure de son dépôt : la couche de lignite exploitée à Arjuzanx (Landes), à la limite du Tertiaire et du Quaternaire, présente encore maintenant, sous 25 à 30 m d'argile et de sable, une teneur en eau de 62 % et une compaction pratiquement négligeable.

(3) J. Fabre, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2090.

(4) A. Bouroz, *IVe Congr. strat. carbonifère,* Heerlen, I, 1960, p. 65.

(5) P. Pruvost, *Et. Gît. Min. Fr., Bass. Houil. Sarre et Lorr.*, III, Descr. Géol., 1934, p. 19.

(6) Les galets mous de schiste fin ou de charbon, souvent présents dans les bancs de grès et en position quelconque, ne présentent pas de trace sensible de déformation imputable à un tassement.

(7) G. Lienhardt, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2572.

*(Service Géologique des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais.)*

GÉOLOGIE. — *Phénomènes volcaniques dans les « Richat » (République Islamique de Mauritanie).* Note de MM. **Henri Bidaut** et **André Durandau**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Interprétation d'une roche siliceuse (avec apatite thorifère) découverte dans les « Richat », comme tuf de pyroméride à texture oblitérée. Cette interprétation pétrographique ajoutée aux arguments morphologiques développés par différents auteurs, conduit à avancer l'hypothèse d'un cratère d'explosion initial au centre des « Richat » et de la possibilité d'une structure circulaire sous-jacente.

Le Guelb-el-Richat et la structure circulaire de plus de 35 km de diamètre qui l'entoure dans l'Adrar mauritanien ont depuis longtemps suscité la curiosité des géologues et géographes. On les interprète classiquement comme un bombement périclinal parfaitement circulaire, sectionné par une surface d'érosion, donc un dôme semi-arasé.

Mais Th. Monod [1] et A. Cailleux [2] y avaient envisagé assez nettement la possibilité de volcanisme. A. Cailleux avait noté que les détails morphologiques des « Richat » s'ordonnent beaucoup mieux dans l'hypothèse d'une ablation de matière par explosion centrale, qu'il envisage d'ailleurs avec une origine météorique ou volcanique. De plus, les « Richat » s'alignent sur une série d'accidents circulaires, échelonnés sur 550 km, dont la majorité sont des cratères.

Nous pensons être en mesure d'apporter une contribution à cette hypothèse « volcanique ».

A la suite d'anomalies de radioactivité enregistrées au scintillomètre aérien, une mission du Commissariat à l'Énergie Atomique a été amenée à vérifier au sol la cause de cette radioactivité, notamment sur le Guelb-el-Richat lui-même (piton central) et aux abords de la sebkha située au Sud-Sud-Ouest du piton.

Cette radioactivité est liée, d'une part à la brèche siliceuse centrale (110 à 130 μr), très probablement brèche ignée; d'autre part, à une roche donnant 230 μr, d'aspect rubané, pustuleuse, grise, jaunâtre ou verdâtre, affleurant en une sorte de neck en rosace à la périphérie du « Guelb » central. On la retrouve aussi en bordure de la sebkha adjacente.

A l'analyse, la radioactivité de cette roche rubanée, pustuleuse se révèle être due à une teneur de $200.10^{-6}$ de thorium (il n'y a que $2.10^{-6}$ d'uranium).

Pétrographiquement, il s'agit d'une roche silicophosphatée, constituée essentiellement par du quartz microcristallin et cryptocristallin (le rubanement visible sur l'échantillon provient d'ailleurs de cette légère différence de cristallisation). On trouve, associée, un peu d'apatite finement cristallisée, thorifère, comme on en observe souvent au Hoggar. Des taches arrondies correspondent à des zones quartzeuses dépourvues d'apatite.

Cette roche paraît assez énigmatique. Th. Monod et M. Auzel [3] y

avaient vu une roche voisine des rhyolites, ou tout au moins formée de matériel rhyolitique.

Nous pensons qu il s'agit de *tufs rhyolitiques à texture oblitérée*, reliquat d'une extrusion péléenne de pyroméride. P. Bordet en a décrit d'analogues dans l'Estérel (³). Macroscopiquement, leur aspect est le même. Au microscope, on voit qu'ils sont formés d'une pâte extrêmement fine de silice microcristalline, avec des taches correspondant à des cristaux de quartz en damier; P. Bordet signale également des cristaux de calcite, notés par M. Auzel dans cette roche des « Richat ».

Il souligne qu'on n'y reconnaît généralement aucun fragment de verre volcanique, mais que des microlites de sanidine, rarement conservés, montrent que telle est bien leur origine; et il attribue le fait au contact d'eau avec ces tufs à haute température. De tels microlites apparaissent pour la roche des « Richat », à l'objectif à immersion, dans le fond quartzeux, sous forme de très petites sections losangiques de 5 μ, dont l'indice de réfraction est inférieur au quartz.

Une parenté étroite paraît exister entre la roche rubanée et pustuleuse des « Richat » et les tufs à texture oblitérée de l'Esterel. L'absence de feldspath dans ces roches de type pyroméride s'explique par des phénomènes de dévitrification, les microlites de sanidine s'étant généralement transformés en quartz microcristallin. P. Bordet [(³), p. 137] note que l'évolution au cours du refroidissement s'est produite dans le sens d'une acidification de plus en plus forte de la phase amorphe, etc. Quant à l'apatite, les pyromérides sodipotassiques en contiennent des quantités notables. Enfin, en ce qui concerne le thorium dans les faciès de pyroméride, les rétinites de la région de Kristania contiennent, d'après Brogger, des grains de thorite. On connaît la parenté génétique des rétinites avec les pyromérides [P. Bordet (³), p. 124].

A l'examen suggestif des photographies aériennes, on a le sentiment d'un égueulement latéral du piton central vers le Sud-Sud-Ouest et la sebkha se serait installée, comme l'a suggéré Th. Monod, sur un cratère.

Ce volcanisme paraît d'ailleurs tout à fait apical et n'a fourni que peu de matériel réellement extrudé.

Considérant le soulèvement général des couches qui forment la structure, on peut supposer qu'il est lié à une masse plutonique sous-jacente, dont l'intrusion aurait avorté près de la surface, après quelques manifestations extrusives.

Cette masse pourrait avoir une structure circulaire (« ring-structure ») et s'inscrire parmi les phénomènes plutoniques tardifs connus plus au Nord dans le socle.

(¹) Th. Monod, *Bulletin de la Direction des Mines de Dakar*, n° 15.
(²) A. Cailleux, Texte en cours d'impression par les soins de l'Institut Français d'Afrique Noire.
(³) P. Bordet, *Étude géologique et pétrographique de l'Estérel*, p. 159.
(⁴) M. Auzel, *Bulletin de la Direction des Mines de Dakar*, n° 15.

*(Commissariat à l'Énergie Atomique.)*

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie de la presqu'île de Villacisneros, Rio de Oro.* Note de M. **Georges Lecointre** [1], présentée par M. Camille Arambourg.

En dehors des travaux de Quiroga, datant de 1885, nous ne connaissons guère la géologie du Rio de Oro que par deux Notes parues simultanément [2].

L'une, stratigraphique, est due à Font Y Sagué, décédé avant d'avoir eu connaissance des déterminations paléontologiques données par G. F. Dollfus dans la seconde.

Cette dernière amenait à rectifier les interprétations stratigraphiques de la première, d'où une certaine confusion. Aussi a-t-il paru utile aux auteurs de la présente de remettre les choses au point en profitant de leur connaissance des lieux [3].

Le reg qui constitue le sol de la presqu'île, la « Djala » des indigènes, ainsi que l'entablement des falaises sont constitués essentiellement par la lumachelle à Pectinidés. Cette formation se suit le long de la côte depuis le Maroc jusqu'à au moins 15 km au Sud du parallèle de Villacisneros. Les principaux fossiles qui la caractérisent sont : *Ostrea lamellosa* Brocchi, *Flabellipecten planomedius* Sacco, *Fl. Almerai* Depéret et Roman, *F. gentili* D. et R., *Pecten benedictus* Lamk. et un échinide : *Rotuloidea fimbriata* Etheridge et sa var. *fonti* Lambert sp. (*Hemiheliopsis*).

Par endroits on trouve des peuplements survivants de *Crassostrea gryphoides* Schlotheim (= *gingensis* Schl. = *crassissima* Lamarck).

Noter que la présence de cette espèce dans la faune actuelle du Sénégal a été controuvée. Il s'agissait en fait de grandes *Gryphæa gasar* Adanson que les conditions ambiantes avaient obligées à pousser en longueur.

A Arcifrès, et d'une façon générale aux environs, la lumachelle passe, à sa partie inférieure, à un grès fin à moules et empreintes de lamellibranches.

Au-dessous de cette formation que, comme au Maroc, je rattache au Pliocène, on voit un grès tendre à Rhizoconcrétions, puis, dessous, viennent des sables et argiles gypsifères qu'on ne sait trop à quel étage rattacher (peut-être à un Miocène terminal de faciès continental ?).

A 300 m au Sud du phare d'Arcifrès, une carrière exploite un grès fin *superposé* à la lumachelle à Pectinidés. Il est pétri de moules et d'empreintes de grands *Mytilus*, de divers autres Lamellibranches et de *Trochatella trochiformis* Lamarck. A sa base, l'un de nous (G. L.) a recueilli l'échinide : *Radiorotula orbiculus* L. var. *dentata* Leske trouvé autrefois par Font y Sagué, signalé et figuré par Lambert [4]. Cette variété vit encore actuellement.

Il s'agit donc de Quaternaire ancien.

Ce lambeau s'étend sur environ 1 ha. Repose sur lui un placage de sable grossier, parfois aggloméré en grès tendre, qui recouvre une plus grande surface (2 à 3 ha).

Nous y avons trouvé *Conus testudinarius* Hwass et abondance d'*Anomia aspera* Philippi de grande taille. Il s'agit évidemment de la couche n° 3 de Font y Sagué. Malheureusement nous n'avons pas retrouvé la butte qui était le point le plus fossilifère. Elle a probablement été emportée par un éboulement de la falaise.

G. F. Dollfus qui a déterminé les échantillons rapportés par Font y Sagué a, à juste titre, rapproché cette faune de celle recueillie par Dereims en Mauritanie où elle est caractérisée, comme à Arcifrès, par *Arca senilis* L.

Nous comptons neuf espèces communes aux deux formations et à la faune actuelle de la région.

Enfin, s'étendant sur le reg et comblant les vides karstiques, sont les sables limoneux rouges à *Helix duroi* Hidalgo plus ou moins recouverts à leur tour par des sables éoliens en perpétuel mouvement.

Du point de vue tectonique, il semble que le Quaternaire marin n'ait pu transgresser sur le Pliocène à Pectinidés que grâce à la faille du Rio de Oro qui a abaissé le compartiment Ouest.

En effet, nous n'avons encore trouvé, sur la hammada à l'Est de la baie, aucun indice de Quaternaire marin.

(1) Avec la collaboration de M. Francisco Hernandez Pacheco.

(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 11, 1911, p. 212-238.

(3) M. Almela, Directeur du Service Geologico e Minero d'Espagne, a bien voulu s'entremettre pour permettre à l'un de nous (G. Lecointre) de pénétrer au Sahara espagnol.

(4) *Revision des Échinides fossiles de Catalogne*, 2, 1928, p. 43, *pl.* VIII, *fig.* 6.

PÉTROGRAPHIE. — *Appréciation du degré de déformation naturelle des roches calcaires au moyen du diffractomètre à rayons X.* Note (*) de Mlle **Micheline d'Albissin** et M. **Michel Robert**, présentée par M. Jean Wyart.

La première application des rayons X à l'étude de l'orientation préférentielle des cristaux des roches a été faite en 1930 par B. Sander et G. Sachs qui avaient travaillé principalement sur le quartz.

Dans le domaine de la calcite, les rayons X ont été utilisés pour étudier l'action d'une déformation plastique *expérimentale* sur le marbre de Yule (U. S. A.) et sur le calcaire lithographique de Solenhofen (Bavière). Rosenthal et Kaufman en 1952 (2) et Paterson en 1958 (3) se sont attachés au problème de l'élargissement des raies des diagrammes enregistrés avec un diffractomètre à rayons X. Ils l'ont attribué à une déformation interne du réseau cristallin qui serait fonction de l'énergie dépensée au cours de la déformation plastique. D. Higgs, M. Friedman et J. Gebhart (4) en 1960 ont mis au point un dispositif permettant une détermination des orientations cristallographiques préférentielles.

Le but de notre travail étant de connaître l'orientation cristallographique préférentielle des calcaires déformés *naturellement*, nous avons été conduits à utiliser les rayons X. De premiers essais effectués par la méthode Debye-Scherrer classique, avec enregistrement sur film à partir de plaquettes différemment orientées par rapport à la stratification, n'ayant pas donné de résultats certains, nous avons fait appel au diffractomètre, en l'occurrence l'appareil Philips Norelco, afin de déterminer l'orientation préférentielle possible d'une famille de plans de la calcite par rapport à une direction privilégiée des échantillons. Nous avons utilisé pour ce faire des cubes de 1 cm d'arête, dont l'orientation était repérée par rapport à celle de l'échantillon, deux des directions d'arêtes étant parallèles au plan de stratification. Chaque face, soigneusement polie, a fait l'objet d'un examen aux rayons X pour un large domaine angulaire de diffraction (une centaine de degrés), le pinceau de rayons X couvrant la totalité de la face. (La bonne stabilité de l'appareil permettait de comparer les intensités diffractées par les diverses faces de l'échantillon, de surfaces irradiées identiques).

Pour cette étude, ont été choisis des échantillons dont nous connaissions la texture par d'autres méthodes afin d'avoir un moyen de contrôle.

Dans la calcite, la réflexion 01.4 est celle qui présente la plus grande intensité. Pour l'ensemble des trois diagrammes obtenus avec un même échantillon de forme cubique, nous avons attribué la valeur 100 à l'intensité de la raie 01.4 de celui des trois diagrammes où elle était la plus grande et calculé les valeurs correspondantes des intensités des raies 01.4 des

deux autres faces du cube. Afin d'évaluer l'anisotropie des échantillons et d'examiner les rapports et les différences existant entre les divers calcaires, nous avons comparé entre elles les valeurs des intensités des réflexions 01.4 sur les trois diagrammes. D'autre part, nous avons considéré les valeurs correspondantes des réflexions 00.6 et 11.0 se produisant sur des plans respectivement perpendiculaires et parallèles à l'axe ternaire afin de pouvoir en comparer les résultats avec ceux obtenus par les méthodes optique ([5]) ou dilatométrique ([6]).

Les premiers essais ont été faits avec le marbre de Saint-Béat (*cf.* tableau) pour lequel nous avons obtenu pour la réflexion 01.4 des valeurs très différentes traduisant une anisotropie marquée de l'échantillon. C'est avec la face *c* parallèle au litage qu'a été enregistrée pour la réflexion 11.0 la plus faible intensité et pour la réflexion 00.6 la plus grande intensité. Ceci correspond à l'orientatoin préférentielle que nous avions au préalable mise en évidence par la méthode dilatométrique, dont les résultats sont indiqués en parallèle dans le tableau, et par la méthode optique.

Dans le domaine des calcaires microcristallins, nous avons étudié des échantillons de marbre de Guillestre, qu'on rencontre dans le Briançonnais, soit non déformé, soit déformé, soit encore à la fois déformé et recristallisé, au fur et à mesure qu'on se déplace de la région de Guillestre vers celle de Briançon.

| Échantillon. | Taille moyenne des cristaux (μ). | *hk.l.* | Intensités. Face *a*. | Face *b*. | Face *c*. | Coefficient de dilatation. $\alpha_a$. | $\alpha_b$. | $\alpha_c$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A...... | 150-200 | 01.4 | 16 | 27 | 100 | 13,12.10⁻⁶ | 14,29.10⁻⁶ | 41,07.10⁻⁶ |
| | | 00.6 | 1 | 3 | 3 | | | |
| | | 11.0 | 8 | 10 | 5 | | | |
| B...... | 5- 10 | 01.4 | 100 | 96 | 94 | 13,06.10⁻⁶ | 13,83.10⁻⁶ | 12,78.10⁻⁶ |
| | | 00.6 | 3 | 2 | 3 | | | |
| | | 11.0 | 12 | 12 | 12 | | | |
| C...... | 10- 12 | 01.4 | 59 | 63 | 100 | 8,75.10⁻⁶ | 10.52.10⁻⁶ | 16,81.10⁻⁶ |
| | | 00.6 | 2 | 1 | 4 | | | |
| | | 11.0 | 8 | 11 | 5 | | | |
| D..... | 70-150 | 01.4 | 80 | 100 | 83 | 15,05.10⁻⁶ | 15,45.10⁻⁶ | 22,44.10⁻⁶ |
| | | 00.6 | 2 | 3 | 5 | | | |
| | | 11.0 | 17 | 23 | 6 | | | |

A. Saint-Béat (Haute-Garonne) : marbre métamorphique.
B. Guillestre (Hautes-Alpes) : marbre de Guillestre non déformé.
C. Vallée du Guil (Hautes-Alpes), niveau du torrent de Garnier; marbre de Guillestre laminé.
D. Roure, zone d'Acceglio (Italie) : marbre de Guillestre laminé et recristallisé.
*N. B.* — Les éprouvettes destinées à la dilatométrie ont une dimension moyenne de 0,6 × 0,6 × 5 cm. Elles sont taillées perpendiculairement à chaque face du cube, le grand axe de l'éprouvette *c* étant perpendiculaire au litage.

Les valeurs obtenues pour les trois échantillons choisis montrent que l'intensité relative de la réflexion 01.4 dans chaque échantillon est fonction du degré de déformation. Dans le cas du marbre non déformé, les intensités

sont à peu près égales et indiquent une répartition quelconque des plans cristallographiques d'indice donné, alors qu'avec le marbre laminé l'anisotropie est très nette. Les résultats obtenus avec l'échantillon laminé et recristallisé présentent l'intérêt de montrer l'influence de la recristallisation sur un échantillon ayant subi une déformation plastique intense. Les intensités enregistrées pour la réflexion 01.4 semblent montrer que la recristallisation a été accompagnée par une diminution de l'anisotropie de la roche par rapport à celle de l'échantillon laminé. Dans les deux échantillons les intensités relatives des réflexions 00.6 et 11.0 indiquent que la plus grande concentration d'axes optiques se trouve dans le plan perpendiculaire à la stratification de l'échantillon, ce qui correspond aux résultats obtenus par la dilatométrie.

En ce qui concerne le problème de l'élargissement des raies, nous avons comparé les raies enregistrées et n'avons observé aucun élargissement notable, susceptible d'être lié à une déformation interne du réseau. Deux explications peuvent en être données : ou bien la déformation naturelle n'entraîne pas une distorsion du réseau cristallin suffisante pour être mise en évidence avec notre montage diffractométrique simple, ou bien le réseau a été perturbé, puis, au cours des temps, a repris progressivement sa structure normale.

La similitude des résultats obtenus avec les rayons X et avec les méthodes dilatométrique ou optique est un argument favorable à l'utilisation du diffractomètre pour connaître l'orientation préférentielle des cristaux des roches calcaires. Ces résultats, concernant des nombres de cristaux très différents, ne sont pas quantitativement comparables, mais les ordres de grandeur sont les mêmes.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) B. Sander et G. Sachs, *Z. Krist.*, Abt. A, Bd. 75, Heft 5-6, 1930, p. 550-571.
(2) D. Rosenthal et M. Kaufman, *J. Appl. Phys.*, n° 23, 1952, p. 600-601.
(3) M. S. Paterson, *Phil. Mag.*, 4, n° 40, 1959, p. 451-466.
(4) D. V. Higgs, M. Friedman et J. E. Gebhart, *Geol. Soc. Amer.*, Mem. n° 79, 1960, p. 275-292.
(5) B. Sander, *Gefügekunde der Gesteine*, Jul. Springer, Berlin, 1930, p. 118.
(6) M. d'Albissin, A. Saplevitch et H. Saucier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2995.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne, Laboratoire de Rayons X de l'Institut de Recherches sidérurgiques.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur les stratification sobliques des formations de base du Cambro Ordovicien du Tassili des Ajjers (zone comprise entre Djanet et Dider).* Note (*) de MM. **Olivier de Charpal**, **Olivier Gariel** et **Jacques Debyser**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A l'occasion de recherches sédimentologiques effectuées dans le Tassili des Ajjers [1], une étude systématique des stratifications entrecroisées des formations comprises entre le talus psammitique et le socle anté-cambrien a été entreprise.

Les observations rapportées ici ont été faites d'Ouest en Est le long des coupes situées sur les profils suivants :

— piste du Fadnoun (entre Hassene n'Imenokali et Irh Mellene);
— piste de Fort Gardel Tarat (entre Tin Taradjeli et Dider);
— piste de l'Assakao entre l'oued Edjeriou et l'Akba Assakao;
— piste de l'Abd en Fok (entre l'Akba Abd en Fok et l'oued Techili);
— à proximité de la Gara Tembi sur la piste Djanet Tin Alkoum.

Les feuillets à stratifications obliques constituent des surfaces courbes dont la concavité est tournée vers le haut, la forme de chacune de ces surfaces est semblable à celle d'un fond synclinal allongé dont il manquerait une terminaison périclinale. Les feuillets élémentaires s'emboîtent les uns dans les autres formant une sorte de gouttière dont une extrémité est relevée et fermée, l'autre étant ouverte, évasée et plate.

L'ensemble de ces feuillets forme le remplissage d'une gouttière d'érosion ayant sensiblement la même forme que les feuillets intérieurs. L'ensemble est discordant sur les formations sous-jacentes, que celles-ci soient sans structure ou elles-mêmes faites de gouttières.

Chaque feuillet présente une granulométrie décroissante dans le sens normal à la stratification oblique. L'ensemble offre donc une alternance de lits grossiers et fins inclinés.

Ces gouttières présentent, en outre, dans leur largeur, une asymétrie marquée. Dans les exemples étudiés en détail, les bords Ouest présentent de plus forts pendages que les bords Est.

La largeur de ces gouttières est décamétrique, la longueur est hectométrique.

Ces gouttières permettent de définir le sens d'écoulement des eaux ayant amené ou remanié le matériel détritique, l'aval de l'écoulement étant représenté par l'extrémité évasée et plate de la structure.

Ces directions d'écoulement déterminées, soit par la mesure directe des axes de gouttières, soit par l'analyse statistique des directions de pendages [2] présentent les caractéristiques suivantes :

1° Pour une même station et une épaisseur de série réduite (10 à 30 m), les directions d'écoulement sont remarquablement constantes.

2° A l'échelle régionale (pour un ensemble de stations dont les plus extrêmes sont à 275 km de distance) toutes les mesures de direction des axes sont réparties dans un angle compris entre 315 et 40° Est, la direction d'écoulement varie entre le Nord-Ouest et le Nord-Est.

3° L'ensemble des stations situées à l'Ouest du Méridien de Dider donne des directions vers le Nord-Ouest. L'ensemble des mesures faites dans le secteur de Djanet et plus à l'Est tombent dans le Nord-Est.

4° Stratigraphiquement, la comparaison des directions données par les stations situées sur une même coupe montre, en montant dans la série, une rotation des axes vers l'Ouest (coupe de Dider, coupe de l'Assakao); cette rotation est de l'ordre de 50°.

La taille de ces gouttières et la fréquence des niveaux à gouttières varient stratigraphiquement. Elles sont de petite taille, et emboîtées les unes dans les autres dans les 100 premiers mètres au-dessus du socle. Au-dessus, des bancs sans structure apparaissent et leur fréquence augmente régulièrement. La taille des gouttières s'accroît. L'une d'elles cartographiée mesure 250 à 300 m de long et 70 à 80 m de large. Sous les grès massifs qui couronnent le toit de l'unité II, on observe un ensemble d'environ 50 m, où les gouttières sont à nouveau extrêmement nombreuses, mais de taille considérable (largeur supérieure à 100 m). On sait par ailleurs que la granulométrie décroît régulièrement du socle au talus psammitique. Les trois phénomènes, variation de taille, fréquence des gouttières et granulométrie sont certainement corrélatifs ([3]).

Les grès de l'unité II entre la Libye et le méridien de Dider sont caractérisés par un type bien défini de stratification entrecroisée, dit « en gouttière ». La constance de ce phénomène, l'uniformité relative de sa direction, le caractère progressif de l'évolution de la taille de ces gouttières, leur absence de méandrement exclut une origine fluviatile et côtière à ce type de dépôt. L'ensemble de ces caractéristiques, jointes au fait qu'on observe dans ces séries des bancs gréseux sans structure et dépourvus de pendage sédimentaire, implique que ce type de stratification n'ait pu se développer que sur des fonds très plats. Les courants de gravité étant alors exclus, seuls peuvent être invoqués des mouvements de fluide permanents dans le temps et uniformes dans l'espace, tels que ceux induits par le vent dominant, la houle et les marées.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

([1]) Mission sédimentologique de l'Institut français du Pétrole dans les Tassilis (1961-1962).

([2]) Le procédé utilisé sera décrit dans le rapport d'ensemble.

([3]) Étude en cours.

*(Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)*

SÉDIMENTOLOGIE. — *Faciès particulier de l'Ordovicien supérieur au Sud de Caen.* Note (*) de MM. **Louis Dangeard**, **Francis Doré**, **Jacques Poncet** et **Michel Rioult**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Coulées pélitiques liées à des phénomènes volcaniques dans l'Ordovicien supérieur de Normandie.

Entre la série schisto-gréseuse ordovicienne et la série schistocalcaire gothlandienne, existe, au Sud de Caen, une formation puissante d'une cinquantaine à une centaine de mètres qui n'a pas jusqu'ici retenu l'attention des géologues normands. Seul A. Bigot l'a décrite en quelques lignes dans le Synclinal de May : « l'Ordovicien se termine par des schistes d'un vert sale, non ardoisiers, peu fissiles, avec de petits nodules qui représentent peut-être le niveau de Riadan » ([1]). Nous avons retrouvé cette assise à l'affleurement et en sondages dans les flancs nord et sud des Synclinaux de May-sur-Orne et d'Urville (Calvados). Les caractères originaux de cette formation et les phénomènes géologiques qu'ils évoquent présentent un grand intérêt.

Dans le détail, les quartzites du « Grand May » à *Eohomalonotus deslongchampsi* de Tromelin sont surmontés d'une alternance peu épaisse de schistes et de quartzites en petits bancs dits « Schistes supérieurs ». Au-dessus, la série des couches que nous appelons *pélites à fragments polyédriques* est séparée du « Calcaire de Feuguerolles » à *Monograptus priodon* Bronn par une assise de schistes noirs et de grès calcareux à pistes désignées par de Tromelin ([2]) sous le nom de « Schistes à Fucoïdes » et par des schistes bleu-noir, peu épais. Ces pélites sont donc situées entre l'Ordovicien supérieur et le Gothlandien moyen datés paléontologiquement, sans qu'on ait pu, en l'absence de faune bien caractéristique, les rapporter à l'un ou l'autre de ces étages. Leur position stratigraphique indique, en outre, qu'elles se sont déposées dans un milieu intermédiaire entre celui du bassin ordovicien à sédimentation détritique quartzeuse ou argileuse, à faune benthique et celui du bassin gothlandien à sédimentation carbonatée, ampélitique ou pyriteuse, contenant une faune principalement pélagique.

Les pélites à fragments polyédriques présentent des caractères assez constants de la base au sommet de la formation : ce sont des sédiments gréso-micacés, généralement dépourvus de stratification; de couleur gris bleuâtre à bleu noirâtre dans les carottes de sondages, ils passent du gris verdâtre au brun jaunâtre à l'affleurement suivant le degré d'altération.

La masse pélitique présente souvent des *volutes très contournées* d'éléments fins (lutite) et plus grossiers (silt et sable) témoignant, d'une part, d'une

hétérogénéité granulométrique et, d'autre part, d'une certaine viscosité de la boue au moment de sa mise en place. Tout se passe comme si les matériaux sédimentaires d'origines diverses n'avaient pas eu le temps de se mélanger intimement dans cette boue en mouvement; par ailleurs, les déformations pénécontemporaines de quelques zones stratifiées montrent qu'il s'est produit de véritables glissements sous-marins.

Quelques passées, très localisées, sont formées d'une roche tachant les doigts et criblée de vides tapissés de cristaux de calcite; elles rappellent des tufs cendreux ou des pépérites.

Ces pélites sont dépourvues de faune autochtone, à l'exception de la partie supérieure de la formation qui a livré *une faunule* composée de débris de Trilobites et plusieurs espèces d'Ostracodes dont l'ensemble est marqué d'affinités ordoviciennes (³).

Mais l'un des caractères les plus originaux de ces pélites est l'inclusion, dans la boue, de fragments de roches de taille et de nature variable qui sont tous entourés d'une pellicule de calcite blanche. Leur dimension peut atteindre 15 cm de diamètre. Ils présentent des facettes se recoupant sous un angle généralement obtus et suivant une arête rectiligne ou sinueuse, toujours émoussée. Ces facettes sont analogues à celles qui résultent d'un éclatement thermique.

Nous avons recueilli des blocs de quartzite dont les faces sont couvertes de stries parallèles, la direction des stries pouvant changer d'une face à l'autre; ces *blocs striés* ressemblent à des galets glaciaires et l'ensemble de la formation évoque fréquemment une tillite.

La concentration des fragments dans la boue n'est pas uniforme, on passe insensiblement des pélites à débris de petite taille et très dispersés à une brèche à ciment pélitique plus ou moins abondant.

La nature pétrographique des fragments polyédriques est très variée. Parmi les nombreux échantillons récoltés, on peut distinguer :

1° *des sédiments pénécontemporains*, gréseux ou pélitiques, semblables à la gangue ou aux bancs immédiatement inférieurs;

2° *des roches sédimentaires plus anciennes* (grès, schistes, nodules calcareux, phosphatés, à oolithes chloriteuses) appartenant à des assises ordoviciennes et même cambriennes (grès feldspathique);

3° *des roches sédimentaires inconnues à l'affleurement* en Normandie et, en particulier, des calcaires assez purs, tels que des calcarénites à débris de Brachiopodes, d'Ostracodes, de Bryozoaires ou d'Echinodermes. Les fragments de ces calcaires dominent largement par rapport aux autres inclusions;

4° enfin, *du matériel volcanique* constitué par une sorte de cendre, localement très abondante ou diffuse dans la masse et surtout, un fragment de verre volcanique récolté *in situ*.

En Bretagne, des associations semblables de roches remaniées en blocs ou fragments irréguliers et anguleux sont connues, à un niveau stratigraphique comparable, dans les « Tufs de Rosan ». Ch. Barrois (⁴) les y a signalées et longuement décrites. D'autre part, ces débris variés, inclus

dans la boue ordovicienne, rappellent les enclaves énallogènes étudiées par A. Lacroix ([5]) dans les volcans actuels et anciens et correspondant aux matériaux arrachés au conduit de la cheminée volcanique au cours des éruptions. Les facettes des enclaves prennent naissance par éclatement des roches originelles sous l'influence de variations brusques de température ou de pression.

Cependant, les enclaves des pélites ordoviciennes normandes ne semblent pas avoir subi de modification minéralogique au contraire de celles des « Tufs de Rosan ».

L'absence de stratification, l'hétérogénéité de la granulométrie et les volutes de matériaux confèrent à la masse pélitique les caractères d'une boue mobile sur le fond de la mer; les fragments et les blocs à facettes, de taille et de nature si diverses conduisent à penser que leur genèse est liée à des phénomènes volcaniques. Nous considérons les pélites à fragments polyédriques comme étant le produit de la sédimentation sous-marine de *nappes de boue* liées à des manifestations volcaniques. La présence, dans cette boue, d'éléments arrachés tant aux dépôts de couverture qu'au substratum profond nous paraît justifier cette hypothèse.

L'individualité de cette formation dans deux synclinaux au Sud de Caen souligne l'intérêt pour la Normandie des phénomènes qui lui ont donné naissance; l'existence d'émissions volcaniques contemporaines en Bretagne a prouvé l'importance du volcanisme à la fin de l'Ordovicien dans l'ensemble du Massif armoricain. Ces éruptions, rapportées à la phase taconique ([6]), ne sont pas limitées à l'Ouest de la France; des manifestations de cette nature sont connues, par exemple, dans les Pyrénées, le Pays de Galles et le Massif schisteux rhénan.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) A. Bigot, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (4), 4, 1907, p. 878.

([2]) G. de Tromelin, *Bull. Soc. Linn. Normandie*, 3e série, 2, 1878, p. 268.

([3]) MM. Elie et Feray ont récolté la faune de cette formation.

([4]) Ch. Barrois, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° 7, 1889.

([5]) A. Lacroix, *Ann. Acad. Mâcon*, 10, 1893.

([6]) Y. Milon, *C. R. Séances Soc. géol. et min. de Bretagne*, n° 3, 1935, p. 1.

GRAVIMÉTRIE. — *Éléments apportés par la gravimétrie à la connaissance de la tectonique profonde du Sénégal.* Note (*) de M. **Claude Blot**, Mlle **Yvonne Crenn**, et M. **Julien Rechenmann**, présentée par M. Jean Coulomb.

La carte gravimétrique du Sénégal et du Sud de la Mauritanie semble indiquer que la géologie de cette région est en relation avec une anomalie gravimétrique nettement limitée à Goudiry au Sud et Akjoujt au Nord; cette anomalie est l'indice d'un accident affectant toute l'écorce.

La carte gravimétrique du Sénégal et du Sud-Ouest de la Mauritanie résume les résultats d'un réseau dont la densité moyenne est de 20 stations pour 1 000 km², exception faite :

— d'une zone de pénétration difficile vers 18°30′ Nord au Sud d'Akjoujt;

— du bassin profond du Sénégal au Sud-Ouest du parallèle 16° Nord et du méridien 15° Ouest, où nous avons utilisé les résultats du réseau beaucoup plus dense des compagnies pétrolières.

La carte représente les anomalies isostatiques dans l'hypothèse d'Airy, avec une profondeur de compensation de 30 km; un autre système ne modifierait de façon notable les résultats qu'au voisinage de la mer et au Sud-Est près des montagnes de Guinée.

Les relations entre les variations de pesanteur et les grandes lignes de la géologie superficielle sont évidentes. L'axe de l'anomalie positive Akjoujt-Goudiry :

— est parallèle à la limite du bassin profond secondaire et tertiaire qui se trouve 150 km à l'Ouest;

— coïncide à 50 km près avec la limite orientale des dépôts tertiaires, ce qui pourrait indiquer une légère subsidence de la masse lourde à cette époque;

— est parallèle au contact entre la puissante série d'Akjoujt plus ou moins métamorphisée et le cambrien non métamorphique, 150 km à l'Est du maximum;

— est parallèle à la ligne d'affleurements granitiques dans la série d'Akjoujt, le long du méridien de M'Bout.

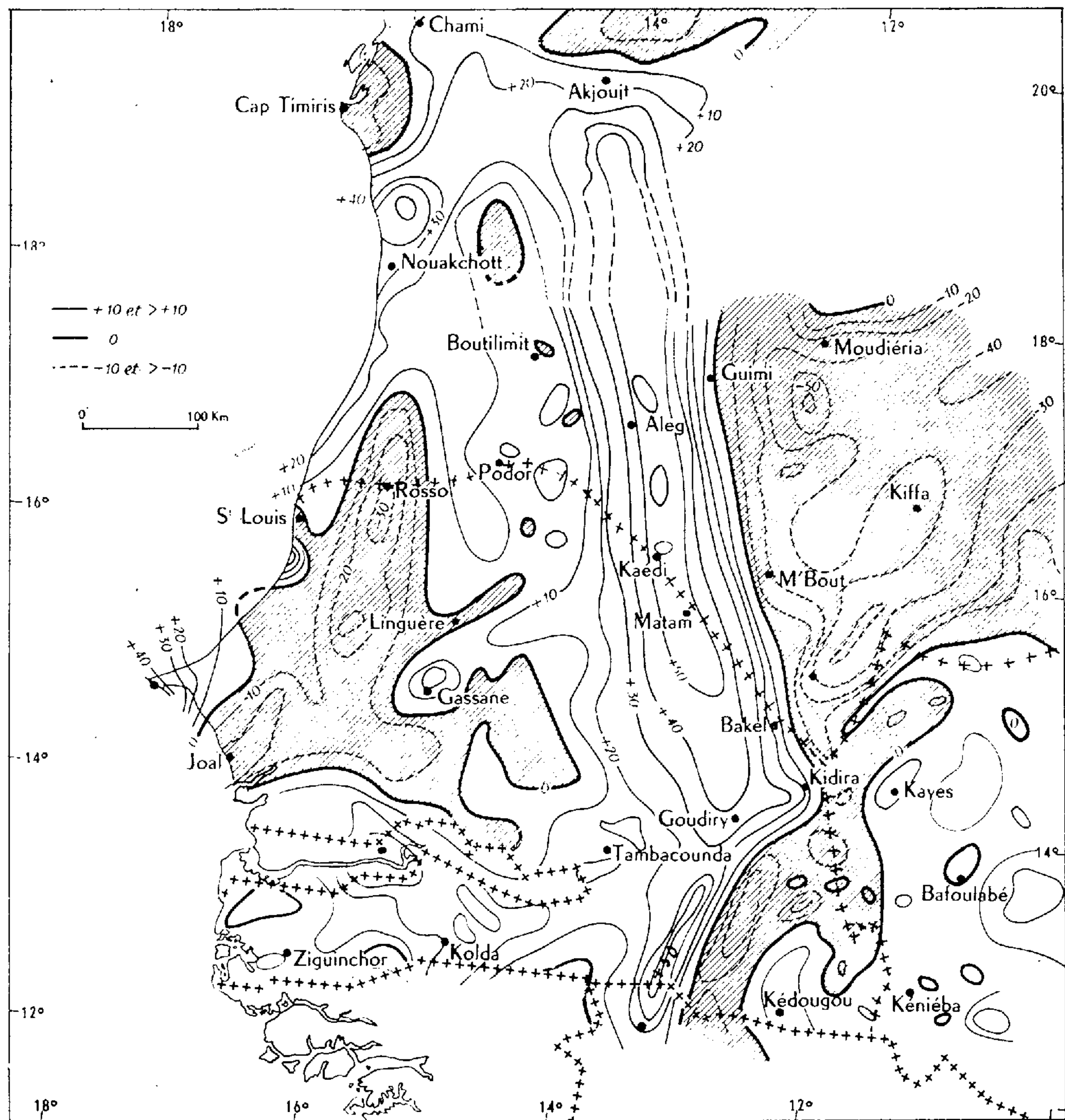
Les observations géologiques faites sur la série d'Akjoujt et sur son contact avec les terrains non métamorphiques à l'Est sont assez contradictoires, ce qui peut être dû à ce que les études les plus détaillées semblent avoir été faites sur des accidents locaux augmentant la complexité des phénomènes :

— soit la série de Ledfotar ([1]), ([2]), 50 km au Sud de Moudjéria, où le minimum gravimétrique coïncide avec une anomalie magnétique régionale de 300 $\gamma$ indiquant sans doute une large intrusion dans le socle;

— soit l'accident Est-Ouest qui limite dans la région d'Akjoujt (3), (4), (5) la structure linéaire Goudiry-Akjoujt.

Les éléments que peut apporter la carte gravimétrique sont les suivants :

— une masse excédentaire de $9.10^{13}$ t entre Goudiry et le parallèle 18° Nord est bordée à l'Est, jusqu'à la limite de la carte par un déficit de masse




de $6,5.10^{13}$ t, du reste incomplètement cartographié; on peut penser que le déficit de masse équilibre la masse lourde, donc que l'enfoncement de la région dense Goudiry-Aleg indiqué par le pendage Ouest de la série d'Akjoujt a entraîné celui de la zone Est, d'où le parallélisme de la direction de la falaise et de la direction de l'axe lourd;

— à l'Ouest de la bande positive, les valeurs de la pesanteur sont normales; il est donc possible que cette région n'ait pas été entraînée par

l'enfoncement de la masse lourde, ce qui ferait supposer l'existence d'une faille profonde;

— il est impossible de définir la nature de la roche lourde responsable de l'anomalie positive; celle-ci pourrait être due à une intrusion basique, à un repli de la couche basaltique ou à une épaisseur de 11 km de terrains ayant la densité de la série d'Akjoujt; cette dernière hypothèse est peu vraisemblable car l'irrégularité des mesures de pesanteur est incompatible avec l'existence d'une grande épaisseur de terrains homogènes. Quoi qu'il en soit l'accident tectonique majeur de cette région a la direction Nord 15° Ouest, passe soit à Matam, soit un peu à l'Ouest et s'arrête nettement dans la région de Goudiry au Sud et d'Akjoujt au Nord. Ceci est en accord avec l'augmentation de métamorphisme de la série d'Akjoujt dans le sens Est-Ouest;

— on n'observe aucun phénomène de contact entre la série d'Akjoujt et les terrains non métamorphiques à l'Est, ce qui peut correspondre aussi bien à une diminution de métamorphisme (2), (4) qu'à un contact sous un faible pendage;

— les affleurements granitiques rencontrés sur une parallèle à l'axe positif passant par M'Bout ne correspondent à aucune diminution de pesanteur malgré leur densité inférieure de 0,2 à celle de la série d'Akjoujt, mais on constate une plus grande dispersion des mesures magnétiques; il ne semble donc s'agir ni de granites intrusifs en place ni de simples fenêtres du socle; ce pourrait être des granites intrusifs que des mouvements ultérieurs auraient séparé de leurs racines.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) RENAUD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1638.
(2) BENSE et DELPY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2388.
(3) BLANCHOT, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, n° 17, 1955 (*Thèse*).
(4) BASSOT et DELPY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3206.
(5) TESSIER, DARS et SOUGY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1186.

(*Centre de Géophysique de M'Bour.*
*Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Résultats des mesures ionosphériques effectuées avec un riomètre.* Note (*) de MM. **Michel Anastassiades**, **Demètre Ilias** et **Pericles Giouleas**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Dans une publication récente ([1]) nous avons discuté les valeurs de l'absorption ionosphérique mesurées à l'aide d'un riomètre travaillant sur les fréquences de 27,6 et 58 MHz. Depuis, nous avons continué ces mesures et nous disposons maintenant des résultats relatifs à l'absorption pour une période de plus d'une année.

Sur 27,6 MHz, la forme des courbes présente un net caractère de régularité (*fig.* 1). Après un minimum avant le lever du Soleil, il se présente un maximum au voisinage de midi suivi d'un minimum pendant le coucher du Soleil. Les maximums de midi sont bien plus prononcés pendant l'été que pendant l'hiver, tandis que les minimums des heures avant le lever du Soleil, sont moins prononcés l'hiver que pendant l'été.

Sur 58 MHz, les courbes ont une allure très différente. En général, elles présentent plusieurs maximums dont l'un se situe avant le lever du Soleil, l'autre peu après son coucher; le maximum de midi est très prononcé pendant les mois d'hiver, beaucoup moins pendant les mois d'été.

Les deux courbes sur 27,6 et 58 MHz, ont donc une allure nettement différente. Les minimums d'avant le lever du Soleil et d'après le coucher du Soleil sur les courbes de 27,6 MHz sont des maximums pour les courbes de 58 MHz, ce qui peut être difficilement expliquable pour un mécanisme d'absorption. En effet, l'absorption mesurée sur une fréquence plus élevée, devrait être faible. Ce comportement normal ne se remarque que pour le maximum de midi qui est nettement plus bas sur 58 MHz que sur celui mesuré pour 27,6 MHz.

Nous avons tenté d'expliquer ce comportement différent en cherchant à localiser la couche responsable de l'ionosphère qui cause une absorption presque négligeable pendant les heures avant le lever du Soleil sur 27,6 MHz, et une absorption appréciable sur 58 MHz. La couche la plus probable devrait être la couche F qui seule possède une forte contribution à l'absorption pendant les heures matinales. Nous avons cherché à trouver la courbe représentant $f_0F_2$ en fonction de l'absorption sur 58 MHz pour la période allant de 0300 à 0500 h. Or, la courbe obtenue (*fig.* 2) montre une indépendance presque parfaite des deux paramètres. Ceci nous conduit à admettre que les mesures sur la fréquence de 58 MHz ne se rapportent pas à une absorption, mais à une atténuation due à un mécanisme complètement différent. Il s'agirait peut-être d'une diffusion dans les couches de l'ionosphère extérieure.

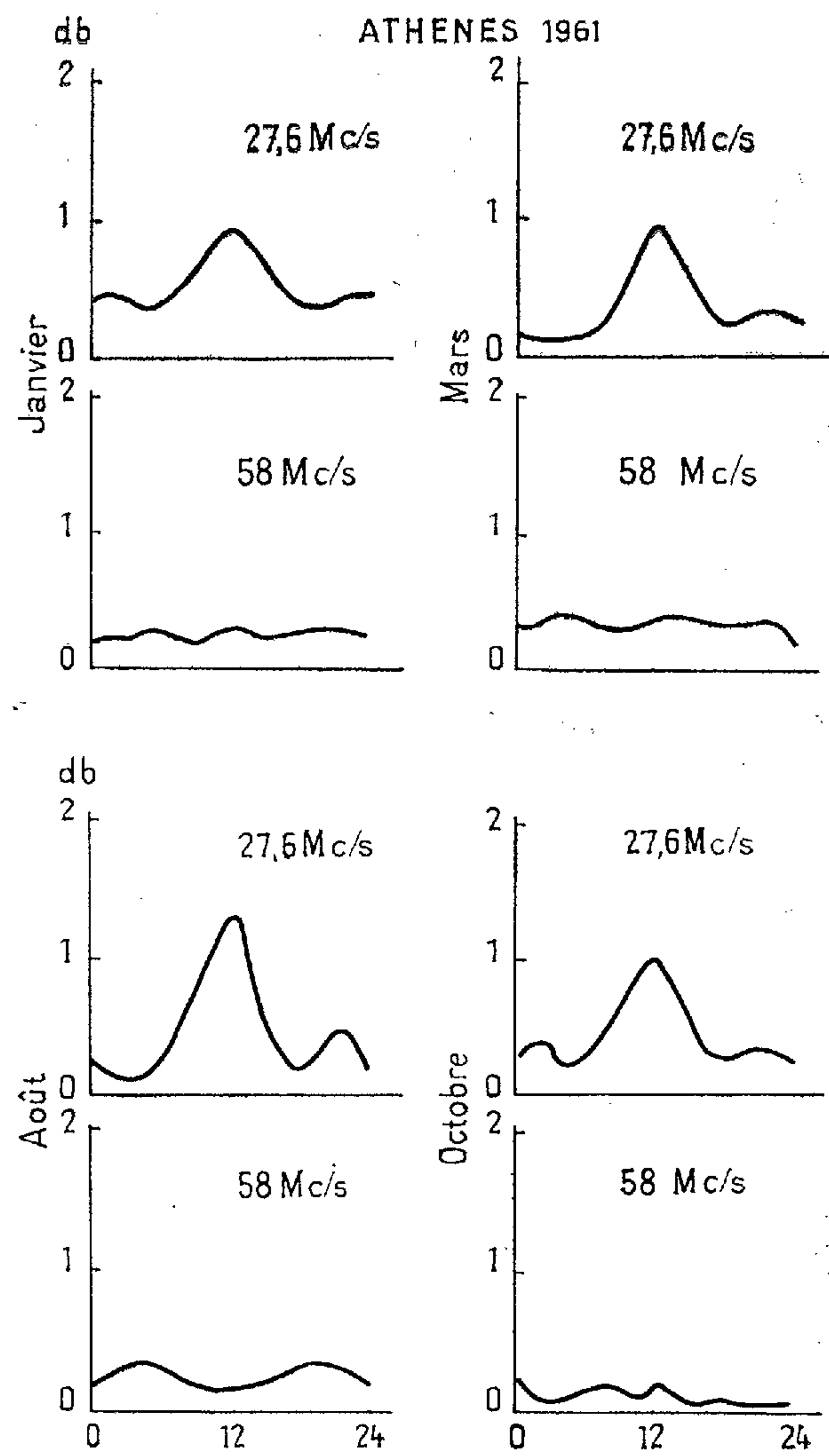

ATHENES 1961
db
27,6 Mc/s
58 Mc/s
Janvier
Mars
Août
Octobre
0
12
24

Fig. 1.

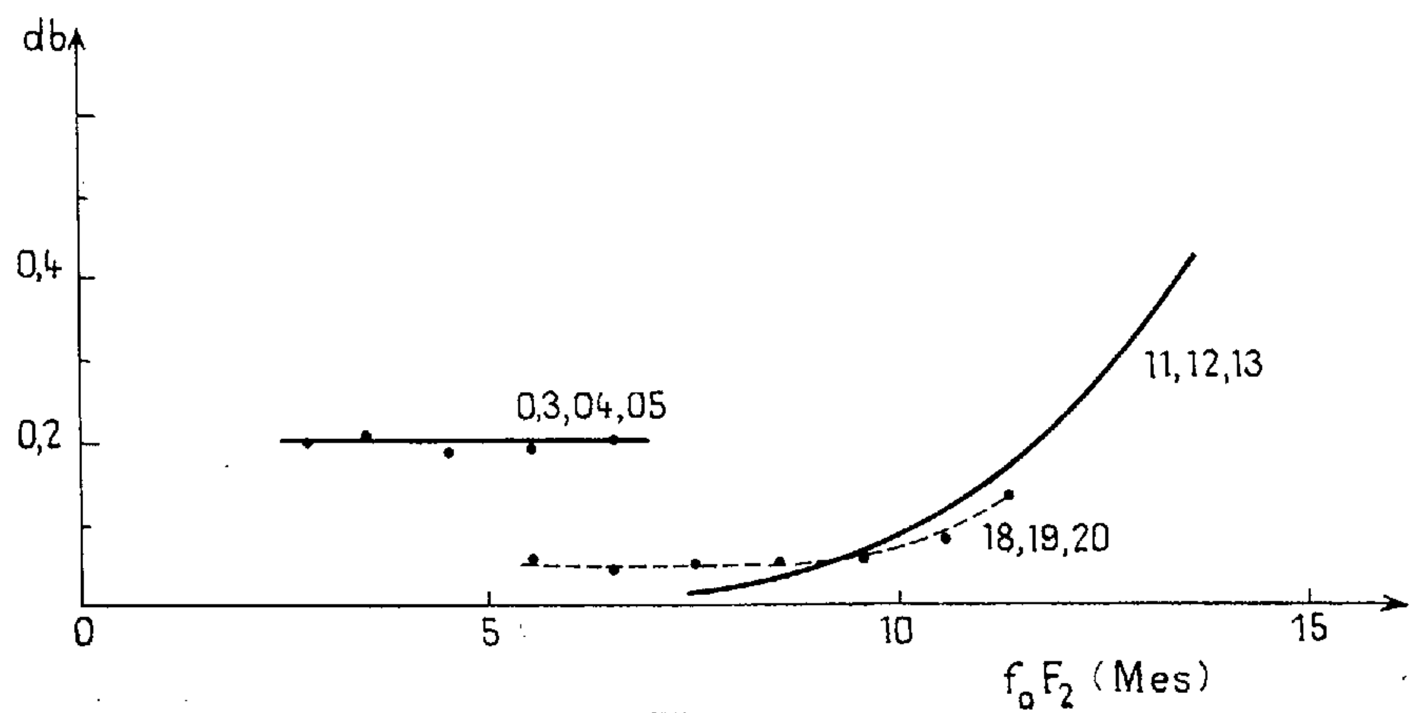

db
0,4
0,2
0,3,04,05
11,12,13
18,19,20
0
5
10
15
$f_oF_2$ (Mes)

Fig. 2.

Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'on trouve une relation bien marquée entre $f_0F_2$ et un second maximum d'absorption à l'heure de midi. La même dépendance se retrouvera d'une façon bien marquée pour le troisième maximum correspondant aux heures 1800 à 2000. Ceci indique, que tout au moins pour les heures de midi, l'affaiblissement du bruit cosmique serait dû principalement à l'absorption de la couche $F_2$. Les valeurs mesurées sur 58 MHz, correspondent bien à une absorption qui pour cette fréquence élevée maximale à l'heure de midi, plus grande en hiver qu'en été, correspond aux valeurs maximales de $f_0F_2$ suivant les saisons.

Pour le troisième maximum, les phénomènes ne présentent pas tant de régularité. L'absorption mesurée sur 58 MHz ne dépend pas si nettement de $f_0F_2$ et l'on pourrait peut-être avancer alors un mécanisme mixte d'absorption et de diffusion dans la couche F vers l'ionosphère extérieure.

La présente recherche a été subventionnée par l'Office of Aerospace Research U. S. A. F.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) M. Anastassiades, D. Ilias et C. Caroubalos, *Ann. Geophys.* 17, n° 2, avril-juin 1961, p. 256.

*(Institut Ionosphérique de l'Observatoire d'Athènes.)*

MYCOLOGIE. — *La notion de dominance apicale chez* Rhizoctonia solani *Kühn.* Note (*) de M. **Jean-Paul Larpent**, présentée par M. Roger Heim.

Le mycélium du *Rhizoctonia solani* Kühn ne présente aucune dominante apicale comparable à celle des plantes supérieures ou à celle d'autres Champignons. En modifiant le milieu de culture on peut créer cette dominance apicale.

Un jeune mycelium de *Rhizoctonia solani* Kühn en croissance présente un axe principal portant des ramifications régulières qui semblent plus courtes que lui. Il est tentant de penser à l'existence d'une dominance apicale analogue à celle que nous avons décrite chez le *Phialophora atra* v. B. (1). Or nous montrons que c'est inexact : si les ramifications sont plus courtes c'est qu'elles sont plus jeunes que l'axe. Certaines conditions de culture permettent aussi une dominance apicale caractérisée :

*a.* Par une vitesse de croissance de l'axe principal supérieure à celle des ramifications qu'il porte.

*b.* Par une accélération de la vitesse de croissance de certaines ramifications après une décapitation de l'apex.

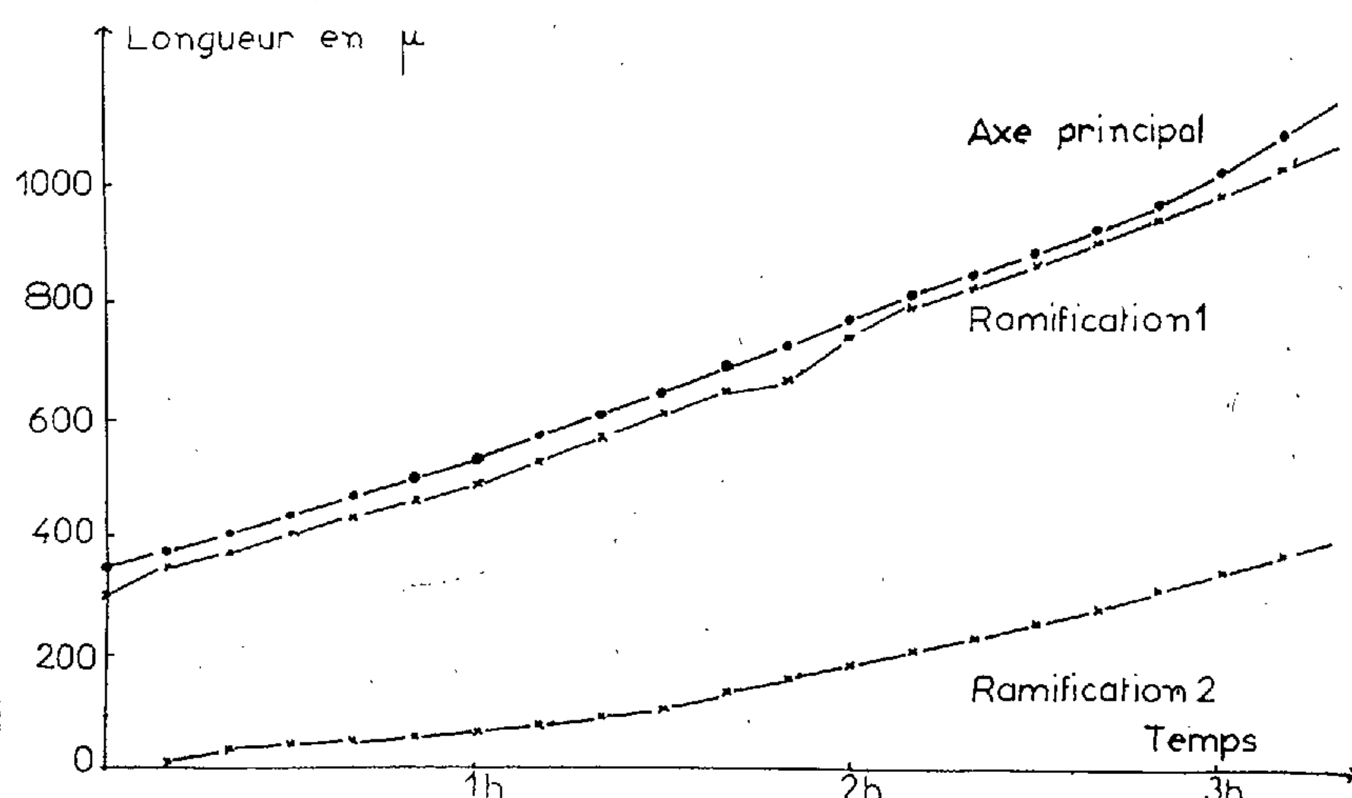



Fig. 1. — *Rhizoctonia solani* Kühn : croissance comparée de l'axe principal et de ses deux premières ramifications.

1. Des sclérotes du *Rhizoctonia solani* Kühn sont ensemencés, sur un milieu gélosé à 12 ‰ avec 10 ‰ de malt, en chambre de Van Teighem et observés après 12 h au moyen d'un micromètre oculaire au grossissement 200. Les cultures sont réalisées à 22°.

Si nous comparons l'axe principal et ses ramifications lorsque la vitesse de croissance de ces dernières reste constante, il n'apparaît aucune préséance du premier (*fig.* 1).

Certes, dans un mycelium, l'allongement des ramifications est plus ou moins rapide et peut même totalement cesser pour certaines d'entre elles,

mais toujours il en reste une ou plusieurs dont l'allongement est exactement superposable à celui de l'axe. Toutefois il est très rare qu'une ramification croisse plus vite que l'axe.

Il est donc normal que la décapitation du sommet principal reste sans effet. Toutes les ramifications gardent leur rythme de croissance et aucune ne tend à remplacer l'axe principal.

Le jeune mycelium du *Rhizoctonia solani* Kühn est donc dépourvu de dominance apicale dans les conditions de culture habituelles. Tout au plus il possède une dominance axiale provenant de l'âge différent des ramifications et de l'axe.

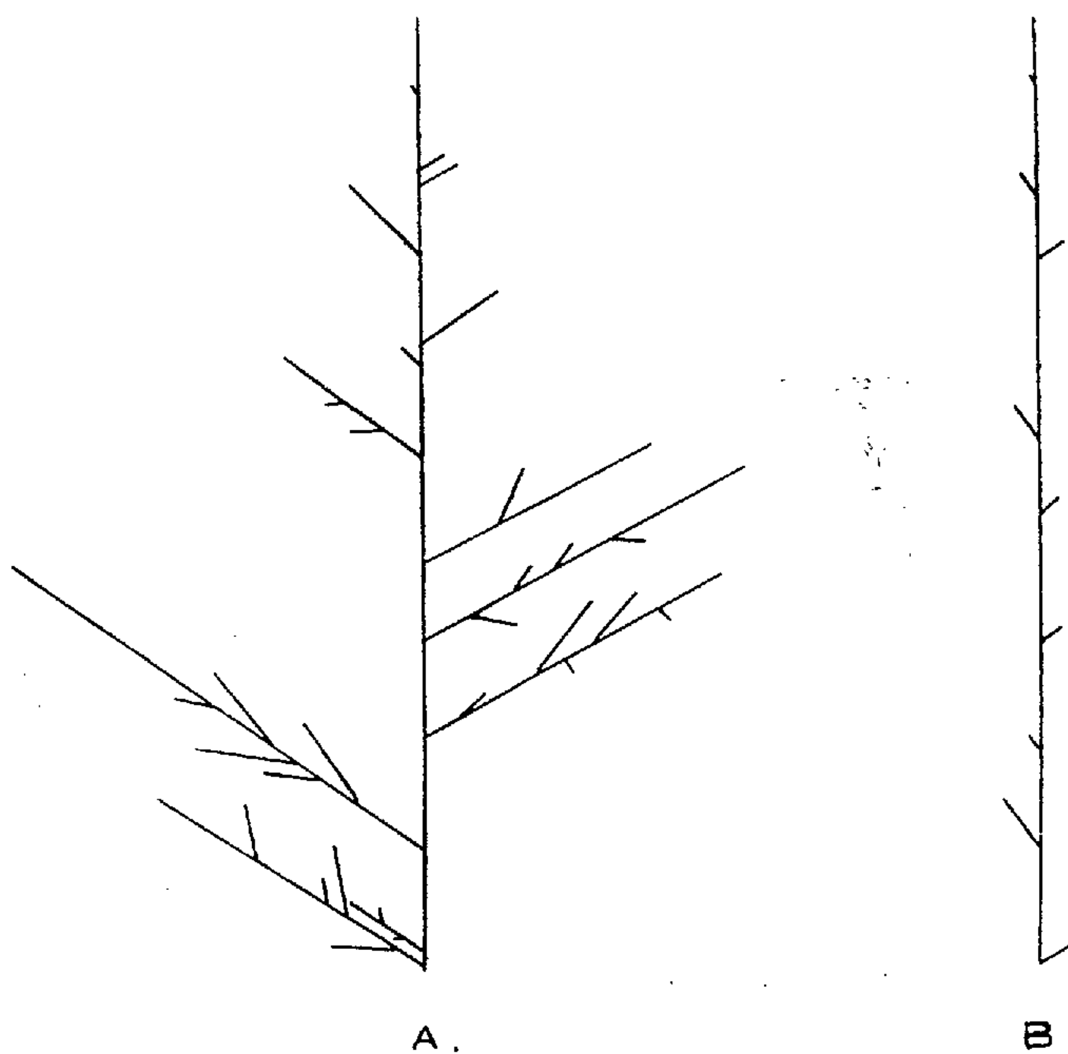



Fig. 2. — Morphologie comparée de *Rhizoctonia solani* Kühn cultivé sur deux milieux différents (*voir* texte).

2. En modifiant les conditions de culture du Champignon, il est aisé de faire apparaître une dominance apicale. Il suffit pour cela de repiquer des boutures de sommets sur un milieu gélosé à 12 °/oo, sucré à 3 %, et renfermant les sels minéraux d'une solution de Knop dilué au 1/2 dans lequel le nitrate est remplacé par $(NH_4)_2SO_4$. Ce milieu est amené pH 7,0. La morphologie du Champignon est très différente.

*a*. La croissance de l'axe principal reste bonne.

*b*. Au contraire, les ramifications latérales dont le nombre n'est pas modifié, après une période de croissance assez rapide, cessent tout allongement et se ramifient peu (*fig.* 2).

*c*. La décapitation de l'axe provoque toujours un développement accéléré ou une reprise de croissance des ramifications arrêtées dans leur évolution (*fig.* 3).

Comme chez *Phialophora atra* var. *Beyma* [1] notons enfin que l'axe principal régénère en moyenne 1 ou 2 h après l'ablation, mais alors la levée d'inhibition est déjà réalisée et le nouveau sommet principal incapable d'établir une nouvelle préséance sur la ou les ramifications en croissance.

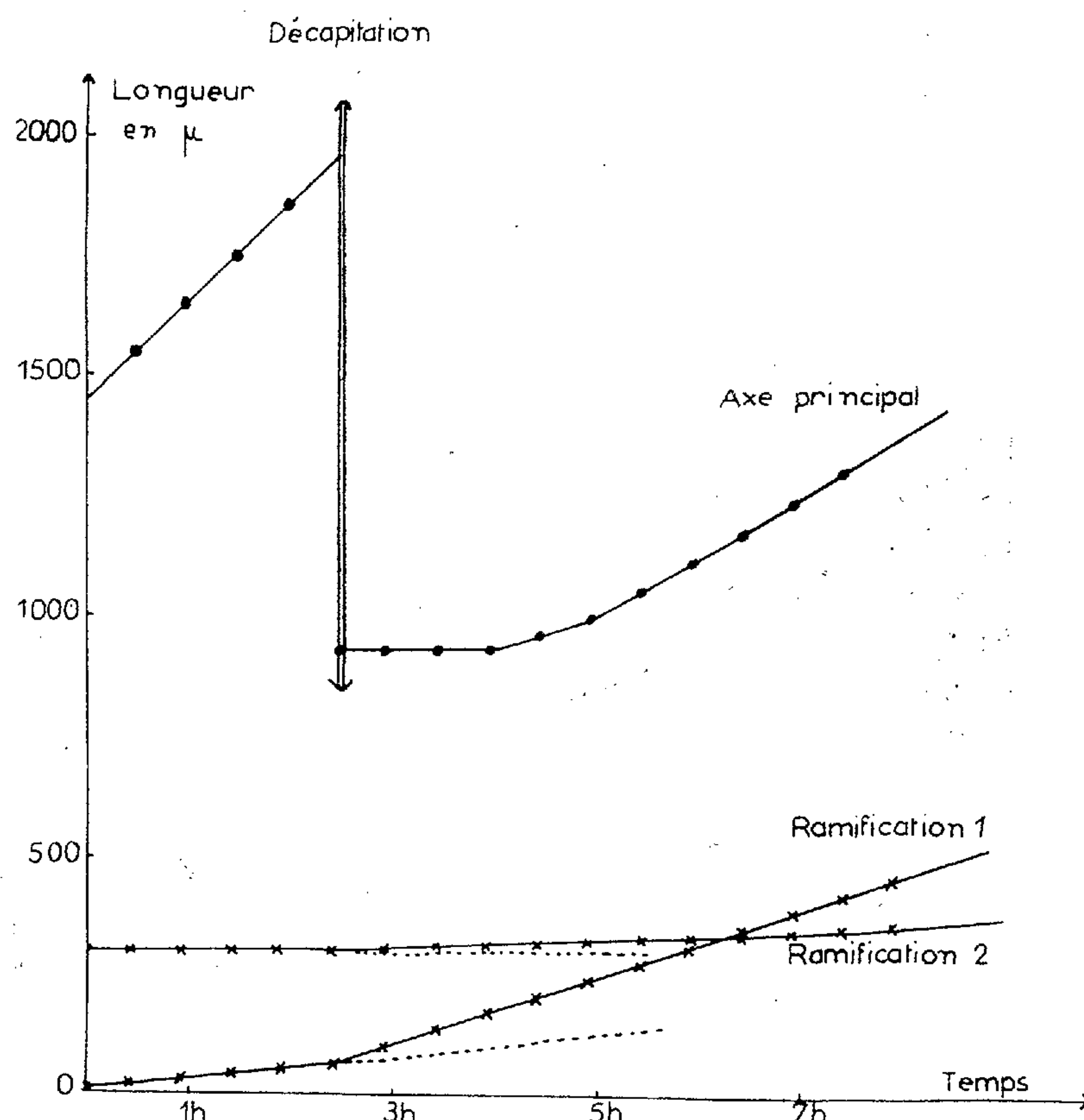



Fig. 3. — *Rhizoctonia solani* Kühn.
Effet de la décapitation d'un axe dominant sur la croissance des ramifications.

Sans préjuger du mécanisme d'action des molécules azotées ou de leur utilisation par les champignons, nous pouvons affirmer que dans certaines conditions de culture une espèce normalement dépourvue de dominance apicale en acquiert une, répondant aux critères définis pour les plantes supérieures. Il est donc possible que la dominance apicale observée chez le *Phialophora* soit contrôlée par les conditions de culture, et qu'on puisse la supprimer en agissant sur elles. Nous avons observé que le comportement du *Rhizoctonia solani* en conditions de culture habituelles se retrouve sur *Botrytis cinerea* Pers., *Penicillium digitatum* Sacc., *Saprolegnia monoïca* Prings., *Allomyces arbusculus* Butl., *Achlya bisexualis* Coker souche CBSO, *Rhizopus arrhizus* Fischer, *Phycomyces blackesleeanus* Burgeff.

(*) Séance du 3 janvier 1962.
(1) J.-P. Larpent, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2574.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de quelques cymes unipares scorpioïdes anormales chez* Nicotiana glutinosa *L. : possibilité de passage à un état végétatif.* Note (*) de Mme **Janine Diomaiuto-Bonnand**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Exceptionnellement, la cyme de *N. glutinosa*, par suite d'une modification de fonctionnement de l'un de ses bourgeons, se transforme en rameau végétatif.

Dans deux précédentes Notes relatives à la cyme du *N. glutinosa* [1], nous avons montré comment, après la transformation de l'apex principal en fleur terminale Fl. T., la cyme se développe à l'aisselle de la dernière feuille $F_n$ les fleurs 1, 2, etc. se répartissant sur deux orthostiques et les bractées $b_1$, $b_2$, etc. sur deux autres orthostiques (*fig.* 1 et 1 *bis*). Normalement, la plante une fois engagée dans la phase inflorescentielle continue de former des bractées et des fleurs jusqu'à sa mort. Dans certains cas cependant, nous avons assisté à un retour à la phase végétative : *l'un des bourgeons de la cyme, de numéro d'ordre variable, au lieu d'évoluer comme les précédents, modifie son fonctionnement et donne naissance à un rameau* dont les feuilles sont distribuées suivant deux hélices.

Sur 600 pieds provenant de divers semis effectués au cours de quatre années, 21 pieds présentant cette anomalie ont été rencontrés. La photographie de la figure 2 montre l'aspect de l'un de ces pieds. Dans la moitié inférieure on voit quatre fleurs (indiquées par les flèches) et huit bractées bien développées; dans la moitié supérieure l'axe ne porte que des feuilles. Au sommet, on distingue une jeune inflorescence en boutons (J. infl.). Le développement dans un plan de ce pied à un stade plus âgé (*fig.* 2 *bis*) montre quatre portions bien distinctes qui sont de bas en haut : *a*, une portion végétative dont les feuilles sont distribuées suivant deux hélices (portion non visible sur la photographie); *b*, une portion inflorescentielle portant quatre fleurs, Fl. T., 1, 2 et 3 (avec bractées stériles *b'*) réparties sur deux orthostiques et trois bractées $b_1$ à $b_3$ réparties sur deux autres orthostiques; *c*, une portion végétative formée de 16 feuilles distribuées suivant deux hélices; *d*, une portion inflorescentielle portant *x* fleurs et bractées réparties sur quatre orthostiques.

Interprétation : de *a* à *b* on assiste à un passage normal de la phase végétative à la phase inflorescentielle [1], mais au niveau de la fleur 3 le fonctionnement inflorescentiel s'arrête; entre cette fleur et la bractée $b_3$ le nouveau bourgeon, au lieu de donner naissance à une fleur 4 et une bractée $b_4$ (*fig.* 3), se transforme en bourgeon végétatif (*fig.* 4) dont les feuilles se répartissent sur deux hélices. Après formation de 16 feuilles, il y a à nouveau passage normal à la phase inflorescentielle.

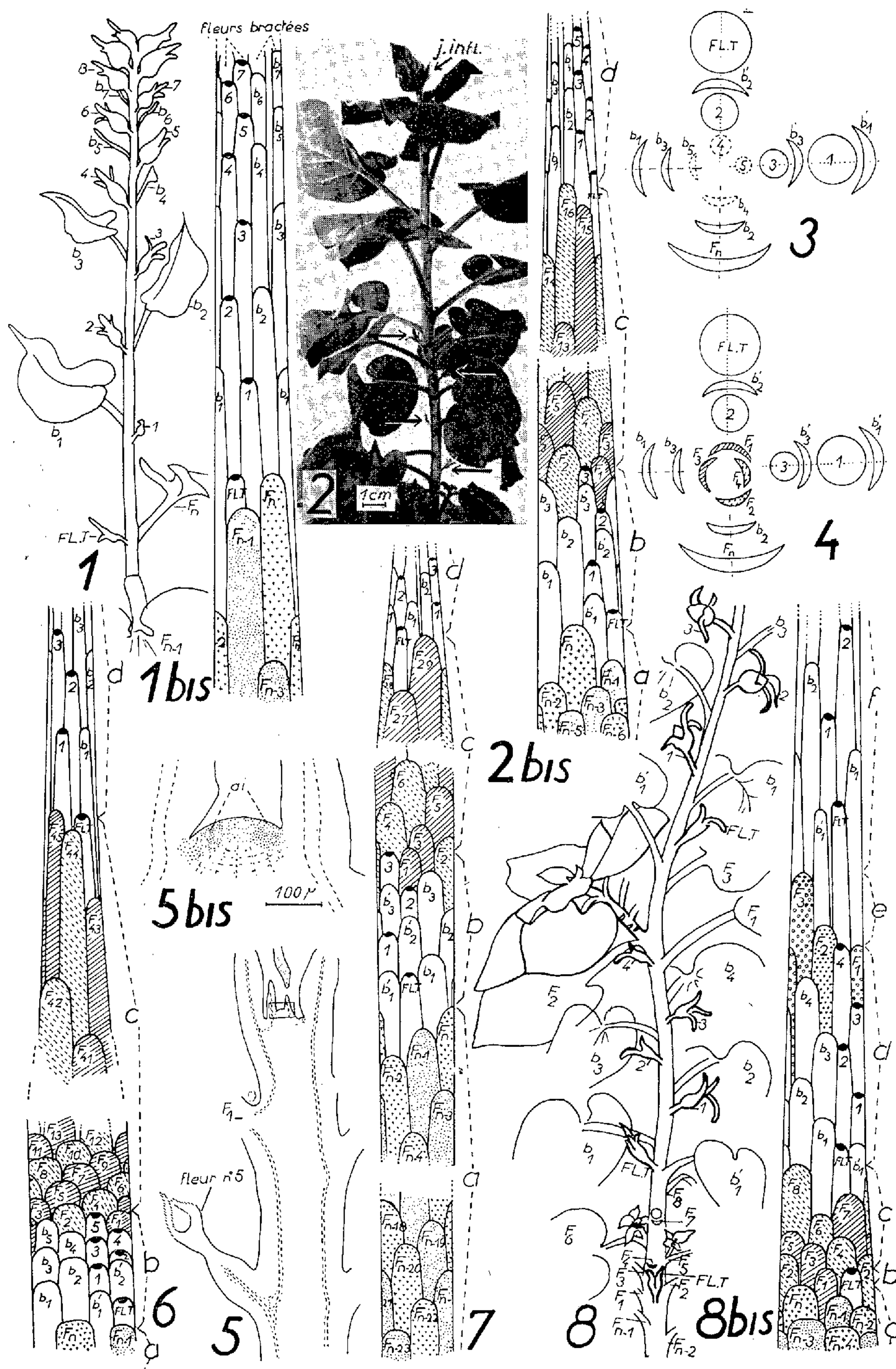



Fig. 1 et 1 *bis* : Étude d'une cyme normale. — Fig. 2 et 2 *bis* : Étude d'une cyme anormale. — Fig. 3 et 4 : Diagrammes expliquant le développement du pied étudié en 2 et 2 *bis*; 3, le développement étant supposé continuer normalement; 4, transformation en rameau végétatif. — Fig. 5 et 5 *bis* : Coupe dans un apex végétatif après formation de cinq fleurs. — Fig. 6, 7, 8 et 8 *bis* : Études de diverses cymes anormales.

Des coupes ont été faites dans un apex édifiant des feuilles après le passage de la phase inflorescentielle à la phase végétative (*fig.* 5, apex végétatif ayant formé huit feuilles). La coloration par le vert de méthyle pyronine montre l'anneau initial *a. i* (*fig.* 5 *bis*). A l'aisselle des feuilles se trouvent des bourgeons végétatifs pouvant ultérieurement donner naissance à de petits rameaux.

La phase végétative comprise entre les deux phases inflorescentielles peut être plus ou moins longue. La figure 6 montre entre les deux portions inflorescentielles *b* et *d* un axe végétatif *c* portant 45 feuilles. La figure 7 montre un axe *c* porteur de 29 feuilles. Les figures 8 et 8 *bis* montrent un exemple plus complexe : il y a, en effet, deux phases végétatives intercalées dans la phase inflorescentielle, en *c* (huit feuilles) et en *e* (trois feuilles). Il y a donc ici deux passages d'une phase inflorescentielle à une phase végétative : de *b* à *c* et de *d* à *e*. Deux autres échantillons présentant ces deux passages ont été également rencontrés avec une phase *b* plus longue. Notons qu'il s'agit, dans la plupart des cas, de pieds cultivés en serre pendant l'hiver. Malgré l'appoint de lumière apporté (5 h) ils étaient déficients ; toujours, les fleurs situées dans les portions sous-jacentes aux portions végétatives se flétrissaient rapidement sans donner de fruit.

Chez d'autres types d'inflorescences appartenant à diverses Angiospermes (et probablement par suite de processus différents), des passages d'un état inflorescentiel à un état végétatif ont déjà été observés, soit qu'ils aient été rencontrés fortuitement dans la nature (²), soit qu'ils aient été obtenus expérimentalement par le choix de photopériodes appropriées (³).

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(¹) J. Bonnand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1531 et 252, 1961, p. 1498.

(²) M. Codaccioni, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1478.

(³) P. Chouard, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 119 et 231, 1950, p. 1245; V. Greulach, *Bot. Gaz*, 103, 1942, p. 698.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude des substances insaponifiables de l'huile de ricin.* Note de MM. **Émile André** et **Jacques Henry**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs signalent que les méthodes instituées par l'Union Internationale de Chimie, pour doser l'insaponifiable, sont entachées d'une erreur par défaut. La solution savonneuse d'huile de ricin se comporte comme celle des autres huiles. La méthode d'extraction à l'éther donne des résultats plus élevés; elle est plus fidèle. Les auteurs amorcent l'étude des stérols contenus dans cette huile.

Pour doser les insaponifiables deux procédés ont été retenus par la Commission internationale pour l'étude des matières grasses. Ils diffèrent l'un de l'autre par une particularité importante. Dans le premier on épuise une solution savonneuse étendue en l'agitant énergiquement, à trois reprises, avec de l'éther de pétrole; dans le second on opère de même, mais on substitue l'éther ordinaire à l'éther de pétrole.

Les deux méthodes ne donnent pas des résultats identiques; le fait a été observé depuis longtemps, surtout lorsqu'on a affaire à des huiles de poissons. La méthode à l'éther ordinaire donne des résultats plus élevés; appliquée avec soin elle est fidèle et fournit des nombres qui varient peu d'un laboratoire à un autre. Nous avons montré [1] qu'elle ne permet cependant pas un dosage rigoureux et qu'il reste toujours dans la solution savonneuse, supposée épuisée, un reste d'insaponifiable auquel nous avons donné le nom d'« insaponifiable résistant ». On peut le récupérer en appliquant un procédé imaginé par Chevreul en 1818. C'est à lui que revient l'honneur d'avoir découvert les insaponifiables. Ce procédé consiste à précipiter à l'état de savons barytiques les savons contenus dans la solution qu'on a épuisée à l'éther. L'insaponifiable résistant, fixé par adsorption, est entraîné avec le précipité. Celui-ci, lavé et séché est épuisé par lixiviation dans une allonge de Soxhlet au moyen de l'acétone ou de l'alcool. La quantité récupérée est variable suivant les corps gras étudiés. Nous avons reconnu qu'elle est importante dans le cas des huiles de graines de crucifères (colzas, navettes, moutardes). Elle peut s'élever à 40 % de la somme des insaponifiables obtenus successivement par épuisement à l'éther de pétrole (insaponifiables A), à l'éther ordinaire (insaponifiables B) et enfin par précipitation des savons à l'état de savons de baryum (insaponifiables C).

Dans d'autres cas la quantité d'insaponifiables résistants est faible. Nous avons trouvé pour l'huile de maïs 7 % de l'insaponifiable total et pour l'huile de palme 10 %.

L'huile de ricin. — On obtient avec l'huile de ricin une solution savonneuse de nature particulière; elle contient jusqu'à 92 % de ricinoléate alcalin, sel de l'acide Δ-9.10 octadécène ol-12, oïque. La compo-

sition de cette solution, si différente de celle que fournissent les autres huiles, pouvait avoir une influence sur les résultats du dosage des insaponifiables. Les renseignements qu'on trouve dans les Ouvrages spéciaux, sont succincts et divergents. On indique, pour la teneur en insaponifiables, de 0,20 % au minimum à 1 % au maximum sans indiquer la méthode appliquée pour obtenir de tels nombres.

L'huile de ricin, utilisée comme médicament, est inscrite dans toutes les Pharmacopées. On y fixe les principaux caractères physiques et chimiques qu'elle doit avoir. En général la teneur en insaponifiables n'est pas indiquée; elle l'est cependant en France. Le *Codex* (Édition de 1949) précise, page 399, que la teneur en insaponifiables de l'huile médicinale doit être inférieure à 0,4 % sans donner d'indications complémentaires. Nous nous sommes proposé de vérifier cette basse valeur et d'étudier en même temps si la composition particulière du savon d'huile de ricin est sans influence sur les résultats de la méthode d'analyse mise en application.

Comme matière d'étude, nous nous sommes procuré de l'huile pharmaceutique répondant aux exigences du *Codex*. Le produit fabriqué et vendu en France est d'une grande pureté. Les principaux caractères de l'huile que nous avons mise en œuvre étaient les suivants : $d_{20}$ 0,9606; $n_D^{20}$ 1,4788; $[\alpha]_D^{20}$ 4°,5; acidité (en acide oléïque) : 1,75 %; indice de saponification : 186; indice d'iode (Wijs) : 85; indice hydroxyle : 167; essais de solubilité (alcool absolu et alcool à 95°) : conformes.

*Dosage des insaponifiables.* — Prise d'essai : 5 g. Nous avons extrait successivement : A. les substances que l'éther de pétrole permet de retirer de la solution savonneuse; B. les substances qu'on peut extraire par l'éther de la solution déjà épuisée par l'éther de pétrole; C. l'insaponifiable résistant obtenu en lixiviant par l'acétone les savons de baryum. Les nombres enregistrés ont été les suivants : insaponifiables A, 0,50 %; insaponifiables B, 0,18 %; insaponifiables C, 0,12 %; soit au total, 0,80 %. Ces données permettent de conclure que la solution de savon de ricin ne diffère pas des autres solutions savonneuses en ce qui concerne la possibilité d'en extraire les insaponifiables par les solvants usuels.

La méthode officielle à l'éther de pétrole fournit des résultats entachés d'une importante erreur par défaut; d'autre part, elle ne donne pas, dans des laboratoires différents des résultats en bonne concordance. La méthode à l'éther ordinaire est d'une application plus délicate, par contre, l'erreur par défaut est moins grande et les résultats obtenus sont plus constants.

Dans le but d'aborder l'analyse immédiate des insaponifiables de l'huile de ricin nous avons fait des essais d'extraction sur des prises d'essai plus importantes (20 g) en mettant en œuvre des quantités de dissolvants proportionnellement moins grandes. Les résultats obtenus furent inférieurs à ceux fournis par le procédé officiel mais assez peu cependant. Nous avons obtenu en insaponifiables totaux : 0,77 et 0,78 g % au lieu de 0,80.

Nous avons seulement ébauché l'étude de ces substances en isolant à l'état de combinaison avec la digitonine les phytostérols qu'elles contiennent. Pour cela, nous avons utilisé le procédé décrit dans les *Méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses* (p. 96). Les détails opératoires seront décrits dans un autre recueil.

En réunissant les insaponifiables A dont nous disposions, la quantité à mettre en œuvre était suffisante pour obtenir une détermination exacte. Par contre, nous avons dû réunir les insaponifiables B et C pour pratiquer un essai dont on puisse tirer des conclusions valables.

Les insaponifiables A ont fourni un précipité de complexe digitonine-stérols pesant 0,34 g et correspondant à une teneur de 0,21 g % de phytostérols dans l'huile d'origine. Les insaponifiables B et C réunis ont fourni une quantité beaucoup moindre du même complexe; elle pesait 0,044 g représentant 0,027 g % de stérols dans l'huile.

Les résultats de nos analyses nous permettent de conclure : 1° que l'huile de ricin étudiée contenait 0,24 g % de phytostérols et 2° que ceux-ci avaient été extraits au moyen de l'éther de pétrole dans la proportion de 21/24, soit près de 90 %. Ce nombre montre que ces substances sont les plus faciles à extraire par le solvant utilisé puisque l'insaponifiable A représente seulement 5/8 de l'insaponifiable total, soit 60 %.

A partir des stérols de l'huile de ricin nous avons préparé un ester acétique lequel, purifié par cristallisation dans l'alcool, fondait à 128° (bloc Maquenne). Ce nombre concorde exactement avec celui qu'indiquent les Traités spéciaux pour l'acétate de sitostérol.

Nous avons enfin voulu vérifier si le sitostérol existe dans l'huile à l'état libre ou s'il est, plus ou moins partiellement, estérifié à l'état de « stérides » d'acides gras. Nous avons fait agir la digitonine sur l'huile elle-même. Les résultats obtenus nous permettent de conclure qu'elle contient, à l'état non combiné, 0,26 g % de sitostérol. Ce dernier nombre est très satisfaisant si l'on tient compte des petites pertes qu'entraînent forcément les manipulations laborieuses nécessitées par l'extraction des insaponifiables A, B et C.

La conclusion de notre essai d'analyse immédiate est la suivante : L'huile de ricin examinée contient pour 100 g, 0,80 g d'insaponifiables totaux dont 0,24 g sont constitués par du sitostérol.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 665; 236, 1953, p. 1695 et 1819; 237, 1953, p. 1763; 239, 1954, p. 1240; *Oléagineux*, 12, 1957, p. 359.

(*Laboratoire des Oléagineux, École pratique des Hautes Études.*)

ENTOMOLOGIE. — *Sur les « corps pédonculés » des ganglions cérébroïdes des Insectes Homoptères Auchénorhyrnhes.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Prigent**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Les corps pédonculés des Homoptères Auchénorhynches présentent une structure particulière que l'auteur analyse.

Les corps pédonculés sont des structures paires bien connues dans les ganglions cérébroïdes des Annélides et des Arthropodes. Chez les Insectes, par exemple chez les Blattes ou les Hyménoptères, ils prennent fréquemment un développement considérable, mais dans quelques groupes d'Insectes, ils sont réduits et sont longtemps passés inaperçus.

Bretschneider [1] (1913) a classé les Diptères, les Odonates et les Hémiptères dans le groupe des formes à corps pédonculés indifférenciés.

Hanström [2] (1928) a décrit pour la première fois les corps pédonculés dans le groupe des Hémiptéroïdes.

Pflugfelder [3] (1937) et Johansson [4] (1957) ont décrit des corps pédonculés bien caractérisés chez les Hétéroptères.

En étudiant les ganglions cérébroïdes de quelques espèces d'Homoptères, nous avons remarqué la structure tout à fait spéciale de ces organes chez les Auchénorhynches.

Chez *Cicadella viridis* L., par exemple (*Jassidæ*), nous pouvons homologuer aux corps pédonculés une structure paire présente dans le protocérébron.

De chaque côté, à environ 170 μ de la ligne médiane, se trouve un groupe de cellules de taille nettement plus petite que celles qui les avoisinent : ces cellules représentent les cellules globuleuses (*fig.* 1, *C. G.*).

Il n'y a pas de calice sous ces cellules globuleuses. De ces cellules sont issues des fibres, groupées en un faisceau (*fig.* 1, *C. P.*).

Ce faisceau se dirige vers la ligne médiane. Il vient au contact de son homologue, sous le corps central (*fig.* 1, *C. C.*). Le trajet de ces fibres est pratiquement rectiligne, sans inflexion sous le corps central. Ce faisceau a une longueur totale de 250 μ et une largeur d'environ 30 μ. Peu avant la fin de son trajet, le faisceau émet un court diverticule jusqu'au contact du corps central.

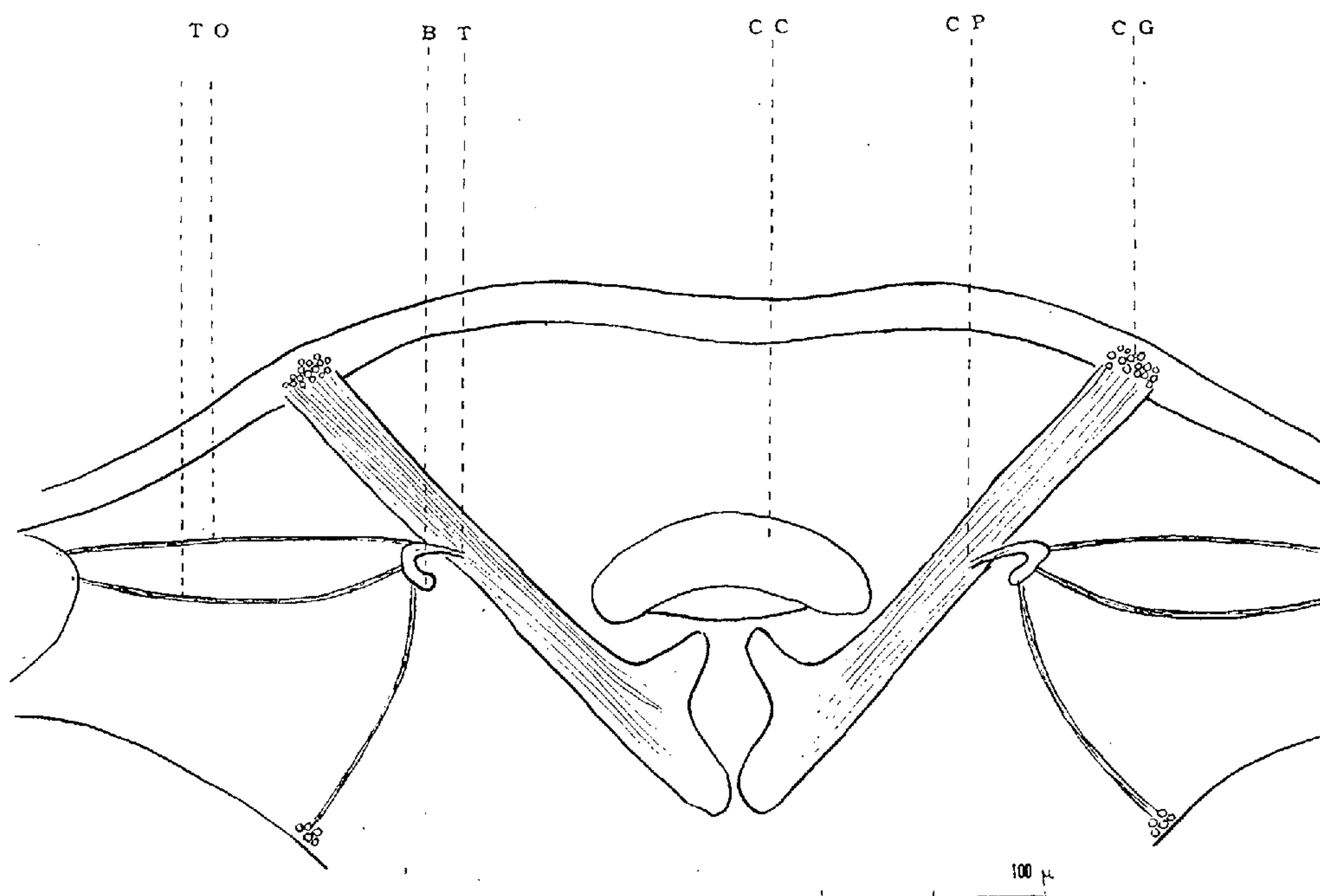
Le faisceau s'élargit en arrivant au terme de son trajet et cette impression d'étalement est accentuée par la présence du diverticule.

L'origine et la direction de ce groupe de fibres permettent de les considérer comme occupant la place de la tige du corps pédonculé.

A une distance d'environ 110 μ des cellules globuleuses, un court tractus d'une longueur d'une trentaine de microns (*fig.* 1, *T*) relie cette tige à un organite qui apparaît comme punctiforme sur des coupes frontales. Cet

organite est en réalité un bâtonnet, long d'une trentaine de microns (*fig.* 1, *B*), de direction perpendiculaire à celle de la tige. Ce bâtonnet possède plusieurs liaisons par fibres avec d'autres régions des ganglions cérébroïdes : outre le tractus le reliant à la « tige », nous reconnaissons trois faisceaux bien définis :

*a.* deux faisceaux sont issus de la région interne de la médullaire interne du lobe optique (*fig.* 1, *T. O.*). L'inférieur présente un trajet plus long que le supérieur, rectiligne.




*B.*, bâtonnet annexé à la tige des corps pédonculés; *C. C.*, corps central; *C. G.*, cellules globuleuses; *C. P.*, faisceau de fibres homologué à la tige des corps pédonculés; *T*, tractus reliant la tige et le bâtonnet; *T. O.*, tractus optique.

*b.* un faisceau provient d'un groupe de cellules situées latéralement par rapport au protocérébron, sous l'amorce du rétrécissement aboutissant au pédoncule du lobe optique.

Cette anatomie des corps pédonculés de *Cicadella viridis* L. représente donc une disposition tout à fait originale, à notre avis, parmi les Insectes, disposition qui mérite de retenir notre attention, et qui peut permettre de contribuer à définir la nature exacte de ces organes chez les Insectes où les corps pédonculés sont beaucoup plus importants, et d'une analyse plus délicate.

(*) Séance du 29 janvier 1962.
(1) *Zool. Anzeiger*, 41, n° 12, 1913, p. 560.
(2) J. Springer, Berlin, 1928.
(3) *Zoologica*, Stuttgart, 34, 1937.
(4) *Trans. Amer. ent. Soc.*, 83, p. 119.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CYTOLOGIE. — *Sur la genèse et la constitution histochimique du spermatodesme des* Cercopidæ (*Homopt. Auch.*). Note (*) de M. **Philippe Chevaillier**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Dans la formation du spermatodesme des Cercopidæ, il est mis en évidence une activité métabolique des cellules-satellites, mais aussi une activité propre de l'acrosome des spermatozoïdes.

Robertson et Gibbs (1), en 1937, ont décrit chez un Homoptère Auchénorhynche de la famille des Cercopidæ, *Philænus spumarius* L., des groupements de spermatozoïdes qu'ils ont nommés « spermatodesmes ». Maillet (2), en 1959, reprenant cette étude et l'étendant à la super-famille des Cicadoidea, bien représentée dans la faune française, a décrit des spermatodesmes dans les familles suivantes : Cicadidæ, Cercopidæ, Ledridæ et Ulopidæ.

Personnellement, nous nous sommes attachés à rechercher le mode de formation des spermatodesmes chez deux espèces de Cercopidæ : *Philænus spumarius* L. et *Cercopis sanguinea* Geoffr. Nous avons également essayé de définir cytochimiquement (3), (4) ces curieuses formations.

La genèse du spermatodesme, tel qu'on peut le décrire dans la vésicule séminale, se déroule en deux étapes : d'une part, cette formation prend naissance dans le testicule et, d'autre part, poursuit son évolution dans les spermiductes et la vésicule séminale.

Dans le testicule, chaque série isogénique comprend, outre les cellules de la lignée germinale, trois à cinq cellules appelées par Robertson et Gibbs « cellules-satellites » et lui constituant un revêtement continu. L'augmentation de leur volume, au cours de la spermatogenèse, et l'existence de phénomènes d'endomitose dans leurs noyaux, doivent les faire considérer comme jouant un rôle sécrétoire présidant à la nutrition des spermatogonies au cours de leur multiplication et de leur différenciation.

Les acrosomes des spermatozoïdes naissants s'allongent, s'orientent et se fixent sur une densification cytoplasmique qui s'opère sur une étroite bande; cette densification cytoplasmique est due à l'activité sécrétoire des cellules satellites de Robertson et Gibbs, activité prouvée par les phénomènes d'endomitose, l'accroissement du volume nucléaire et du volume cytoplasmique qui affectent ces cellules. Elle constitue, sur une étroite bande, une bordure anté-acrosomienne, basophile, ne présentant aucun caractère lipidique, glucidique ou réducteur, mais qui contient des protides riches en groupements aminés, ainsi que le montre la technique de Yasuma et Ishikawa (4).

Dans une seconde phase, le jeune spermatodesme, qui a perdu ses cellules satellites, s'engage dans les canaux déférents, y subit une élongation

purement dynamique en raison du faible diamètre de leur lumière et voit sa composition se modifier. Un constituant PAS-positif, Casella-positif, Bauer-négatif et présentant une métachromasie de type β, si l'on adopte la terminologie de Michaëlis, vient s'incorporer au matériel protidique précédemment formé.

Contrairement à ce que pensaient Robertson et Gibbs, les cellules-satellites ne sont pas les seules en cause dans la genèse du spermatodesme. Un mucopolysaccharide, à caractère légèrement acide, se constitue sous l'action du métabolisme propre des spermatozoïdes. Schrader et Leuchtenberger (5) (1954), Moriber (1956) (6) ont montré que l'acrosome spermatique était le lieu de synthèse protidique et glucidique. Nous pensons que la deuxième phase de formation du spermatodesme est un nouvel exemple de la haute activité métabolique de l'acrosome, activité qui se manifeste également par la formation d'une « gouttelette protoplasmique » décrite par Favard (1956) (7) chez *Discoglossus pictus* et étudiée cytochimiquement, notamment par Pozzi (1956), sur le sperme de taureau.

(*) Séance du 29 janvier 1962.
(1) *J. Tropical Medicine and hygiene*, 40, n° 21, 1937, p. 257-262.
(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1945.
(3) Lison, *Histochimie et cytochimie animales*, 1960.
(4) *Histochemistry theoretical and applied*, 1960.
(5) *Chromosoma*, 1954, p. 404-428.
(6) *J. Morphol.*, 90, n° 2, 1956, p. 271-327.
(7) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 17, n° 2, 1956, p. 369-394.
(8) *Rec. Med. Vet. Éc. Alfort*, 132, n° 11, 1956, p. 833-842.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Transplantation de noyaux chez* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de MM. **Jacques Signoret** et **Bertrand Picheral**, présentée par M. Robert Courrier.

La technique de transplantation de noyaux utilisée chez cet Urodèle est décrite. Le noyau d'une cellule embryonnaire de Pleurodèle, implanté dans le cytoplasme d'un œuf activé et énucléé est capable de s'y diviser et de participer à une segmentation normale. L'horaire des premières divisions est imposé au noyau par le cytoplasme. Un noyau de blastula possède les potentialités du noyau de fécondation.

La transplantation de noyaux chez les Urodèles essayée par divers auteurs n'avait donné que des résultats très décevants jusqu'en 1961. L'extension à ces Amphibiens des expériences effectuées par Briggs et King [1] chez *Rana pipiens* fut réalisée par Signoret, Briggs et Humphrey [2], en 1961 chez l'Axolotl. Nous rapportons ici la technique de transplantation de noyaux appliquée au Pleurodèle ainsi que les premiers résultats de ces expériences.

La méthode est directement inspirée de celle mise au point pour l'Axolotl et décrite par ailleurs [2]. Les œufs vierges sont obtenus de femelles adultes séparées des mâles depuis au moins quatre mois et injectées de 20 U. Févold de gonadotrophine hypophysaire par voie intramusculaire. Ces œufs sont débarrassés de leur gangue et soumis à un traitement destiné à provoquer l'activation. Un choc thermique de 5 mn à 35,5°C donne de 20 à 60 % d'activation. Un choc électrique donne des résultats meilleurs. Les œufs sitôt activés sont exposés au rayonnement ultraviolet d'une lampe germicide. L'énergie reçue correspond à 800 $\mu$W/cm$^2$ pendant 2 mn. Des expériences préliminaires ont montré que ce traitement tue le pronucleus femelle dans 100 % des cas. Une heure après le traitement activant, les œufs activés sont séparés, reconnaissables à leur réaction pigmentaire ainsi qu'à la présence du second globule polaire. Ils subissent deux lavages d'une solution de Steinberg additionnée d'elcosine. Ils sont alors disposés dans une coupelle opératoire garnie du même milieu et dont le fond d'agar comporte des alvéoles à la dimension des œufs.

Par ailleurs, l'embryon destiné à fournir les cellules donneuses de noyaux est lavé dans trois bains d'une solution de Steinberg modifiée par suppression rigoureuse des sels de calcium et de magnésium. Cette solution permet d'obtenir la dissociation du germe. Celui-ci est découpé dans ce même milieu. Les cellules qui le constituent perdent peu à peu leur cohésion et la désagrégation est complète après 1 h. Quelques cellules sont alors transférées dans la coupelle opératoire à côté de chaque œuf prêt à être opéré.

L'injection proprement dite est réalisée au moyen d'une pipette de verre taillée et étirée à la microforge. Le corps de la pipette est relié à une burette

de précision dans laquelle un piston se déplace grâce à une vis micrométrique. La cellule donneuse est aspirée avec ménagement jusqu'à ce que le noyau apparaisse dans la pipette sous l'aspect d'une masse ovoïde translucide au sein d'un cytoplasme granuleux. La pipette est alors introduite dans l'œuf et le contenu est injecté au voisinage de l'axe, nettement au-dessus de l'équateur. Après retrait de la pipette la déchirure de la membrane vitelline est obstruée par un petit bouchon de verre aux extrémités renflées à la flamme. Quelques heures plus tard le germe est transféré dans un milieu d'élevage.

Sur les 317 œufs ainsi injectés, 151 ont subi une segmentation qui était normale dans 104 cas. Plus de la moitié des blastulas régulières ont présenté des phénomènes de gastrulation, et le développement s'est souvent poursuivi au-delà, ainsi que nous le verrons.

Il est donc établi que chez le Pleurodèle le noyau d'une cellule de blastula, gastrula ou neurula injecté dans le cytoplasme d'un œuf privé de noyau fonctionnel peut constituer avec ce cytoplasme un germe capable de se segmenter normalement.

Nous avons d'autre part observé que, quel que soit le moment choisi pour pratiquer l'injection, entre 2 et 5 h après le traitement activant, le premier sillon de segmentation apparaît 5 h 30 mn environ après l'activation. Or, dans le développement normal, la première division se produit 5 h 30 mn après la pénétration du spermatozoïde. Les divisions ultérieures de l'œuf injecté se succèdent à un rythme normal. C'est donc le cytoplasme qui impose au noyau l'horaire et le rythme des mitoses, alors que c'est la présence du noyau qui détermine la régularité de ces divisions.

Enfin le problème se pose de l'extension dans le temps et dans l'espace de la totipotence du noyau des cellules embryonnaires. Son étude est en cours, mais nous avons dès à présent établi que, dans certaines conditions, le noyau d'une cellule de blastula prélevé, soit au pôle animal, soit dans l'hémisphère végétatif est capable de remplacer le noyau de fécondation. Le germe obtenu présente une gastrulation et une neurulation identiques aux témoins. L'organogenèse se poursuit normalement jusqu'au-delà du stade du bourgeon caudal. Les noyaux de blastula n'ont donc subi aucun changement irréversible par rapport au noyau de fécondation, dont ils conservent chacun toutes les potentialités.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) R. Briggs et T. King, *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.*, 21, 1956, p. 271-290.

(2) J. Signoret, R. Briggs et R. R. Humphrey, *Developmental Biology* (sous presse).

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

NUTRITION. — *Influence de l'isomérisation des acides gras sur la valeur nutritionnelle de l'huile d'arachide. Étude expérimentale sur le Rat blanc.* Note (*) de Mme **Jeanine Raulin** et Mlle **Claude Loriette** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'isomérisation des acides octadécadiénoïques améliore significativement la valeur nutritionnelle de l'huile d'arachide mesurée par le coefficient d'efficacité lipidique. Dans ces conditions, on confirme l'incorporation d'acides gras de forme trans aux graisses corporelles sans qu'il y ait cumul en fonction du temps.

Nous avions précédemment montré [2] la différence marquée d'efficacité alimentaire qui existe entre la trioléine et la triélaïdine dont les acides gras constitutifs ont une forme spatiale différente (cis et trans). Il s'agissait de glycérides homogènes différents des glycérides mixtes qui se trouvent dans les lipides naturels. De plus le régime à la triélaïdine était déficient en acides gras essentiels. Le présent travail a pour objet d'étudier la valeur nutritionnelle d'huiles d'arachide renfermant des proportions variables d'acides gras isomérisés, l'apport d'acides gras essentiels étant toujours assuré.

*Conditions expérimentales.* — L'huile d'arachide raffinée sert de référence. A l'aide d'une technique décrite par ailleurs, on prépare une huile isomérisée qui renferme 60 % environ d'isomères trans (acides élaïdique et linélaïdique). L'expérience porte sur le Rat blanc de souche Wistar WAG. Dès le sevrage les animaux sont placés à un régime contenant 20 % de lipides et équilibré par ailleurs comme dans nos précédents essais. Cinq lots d'animaux, formés chacun de 14 mâles et de 14 femelles, sont constitués en fonction de la nature de la phase lipidique du régime :

| Séries. | Huile. | | Acide oléique | | Acide linoléique | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | cis. | trans. | cis. | trans. |
| I | Isomérisée | 100 % | 14 | 43 | 4 | 15 |
| II | Isomérisée<br>Raffinée | 75<br>25 | 26 | 34 | 4 | 12 |
| III | Isomérisée<br>Raffinée | 50<br>50 | 37 | 23 | 8 | 8 |
| IV | Isomérisée<br>Raffinée | 25<br>75 | 48 | 12 | 12 | 4 |
| V | Raffinée | 100 | 60 | 0 | 16 | 0 |

Dans le régime I on remplace une fraction de l'huile isomérisée par du linoléate d'éthyle de forme cis (+ 2 pour 10 000 NGDA) de façon à ce que la teneuren acides gras essentiels corresponde à celle du régime II. L'expérience dure 170 jours.

*État général, croissance et digestibilité.* — L'état général reste satisfaisant pour tous les animaux avec une très faible mortalité. Chez les femelles, les gains de poids ne sont pas significativement différents d'un lot à l'autre. Chez les mâles, les gains des lots IV et V (huile raffinée) sont légèrement plus élevés que ceux des autres séries, le fait pouvant être attribué à une meilleure appétence (alimentation *ad libitum*). L'excrétion des lipides dans les fèces augmente avec l'apport alimentaire d'acides gras de forme trans. On peut en déduire que l'utilisation digestive est moins bonne pour les acides gras isomérisés que pour les acides gras naturels, mais les différences restent faibles.

*Coefficient d'efficacité lipidique.* — Ce coefficient exprime le gain de poids des animaux par gramme de lipides ingéré. Le tableau suivant rapporte les valeurs moyennes trouvées pour une période globale de 116 jours.

*Coefficients d'efficacité lipidique.*

| Séries........ | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Femelles..... | 89,7 | 84,1 | 84,5 | 79,9 | 76,6 |
| Mâles........ | 114 | 115 | 115 | 111 | 104 |

La valeur de ce coefficient est nettement plus élevée avec l'huile isomérisée (série I) qu'avec l'huile raffinée (série V). Il en est de même si l'on fait le calcul en fonction du temps. Au fur et à mesure que la vitesse de croissance se ralentit du fait de l'âge, le C. E. L. diminue; néanmoins, la supériorité de l'huile isomérisée se retrouve pendant toute la durée expérimentale et les différences entre les séries I et V sont hautement significatives à partir du 103e jour.

*Analyse spectrophotométrique.* — Périodiquement des animaux de chaque série sont sacrifiés. Les graisses périrénales et périgénitales sont prélevées. La méthode d'extraction des lipides est celle de Bligh et Dyer ([3]). On prélève une partie aliquote pour examen spectrophotométrique en infrarouge, les lipides étant alors en solution dans le sulfure de carbone (appareil Perkin-Elmer 21, lecture entre 9 et 11 $\mu$). Les données du tableau suivant ne doivent pas être considérées en valeur absolue, les spectres ayant été obtenus sans compensation.

*Teneurs en isomères trans des graisses périgénitales exprimées en élaïdate pour 100 des lipides totaux.*

| Séries.................... | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Sacrifice après : | | | | | |
| 53 jours d'expérience........ | 20,0 | 31,8 | 22,4 | 15,8 | $<1,8$ |
| 103 » » ........ | 21,9 | 26,6 | 15,9 | 7,6 | $<2,3$ |
| 228 » » ........ | 30,8 | N.D. | 12,3 | N.D. | $<1,0$ |

Les lipides de réserve ne renferment d'acides gras de forme trans que si le régime en contient. Plus celui-ci en est riche, plus les dépôts sont

élaïdisés. Cependant, on ne voit pas de proportionnalité absolue entre ingestion et incorporation. En outre, l'animal ne stocke pas les formes trans en ce sens qu'il n'y a pas cumul en fonction de la durée de l'expérience.

*Conclusions.* — La simple étude de la croissance pondérale indiquerait une légère infériorité des huiles d'arachide riches en acides gras isomérisés qui, en fait, relève d'une faible diminution de l'appétit. La mesure des coefficients d'efficacité lipidique montre au contraire que, malgré une moins bonne digestibilité, le « rendement » nutritionnel (gain de poids du rat par gramme de lipide ingéré) des huiles isomérisées est plus élevé que celui de l'huile d'origine. Des études complémentaires sont nécessaires pour étayer ce point de vue. Il diffère de nos conclusions antérieures relatives à la triélaïdine comparée à la trioléine, glycérides homogènes dont nous avons signalé le caractère artificiel.

Nos résultats sont à mettre en parallèle avec ceux de certains auteurs. Dhopeshwarkar et Mead ([4]) suggèrent que lorsque le régime renferme une dose limite d'acide linoléique, l'acide oléique entre en compétition pour la synthèse de l'acide arachidonique, ce qui ne saurait arriver avec l'acide élaïdique métabolisé par des systèmes enzymatiques autres que ceux qui interviennent pour les formes cis ([3]). En raison de nos conditions expérimentales et de l'apport important d'acide linoléique dans la plupart de nos régimes, ces hypothèses ne sauraient expliquer l'ensemble de nos observations. En outre, il conviendrait de savoir si la présence d'acides gras atypiques dans les lipides corporels ne pourrait avoir d'incidence pathologique à plus ou moins longue échéance.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) Avec la collaboration technique de N'Guyen thi Thê, Danielle Saget et N'Guyen Cong Han.

([2]) J. Raulin, *Ann. Nutr.*, 14, 1960, p. 201-217.

([3]) E. G. Bligh et W. J. Dyer, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 1959, p. 911-917.

([4]) G. A. Dhopeshwarkar et J. F. Mead, *J. A. O. C. S.*, 38, 1961, p. 297-301.

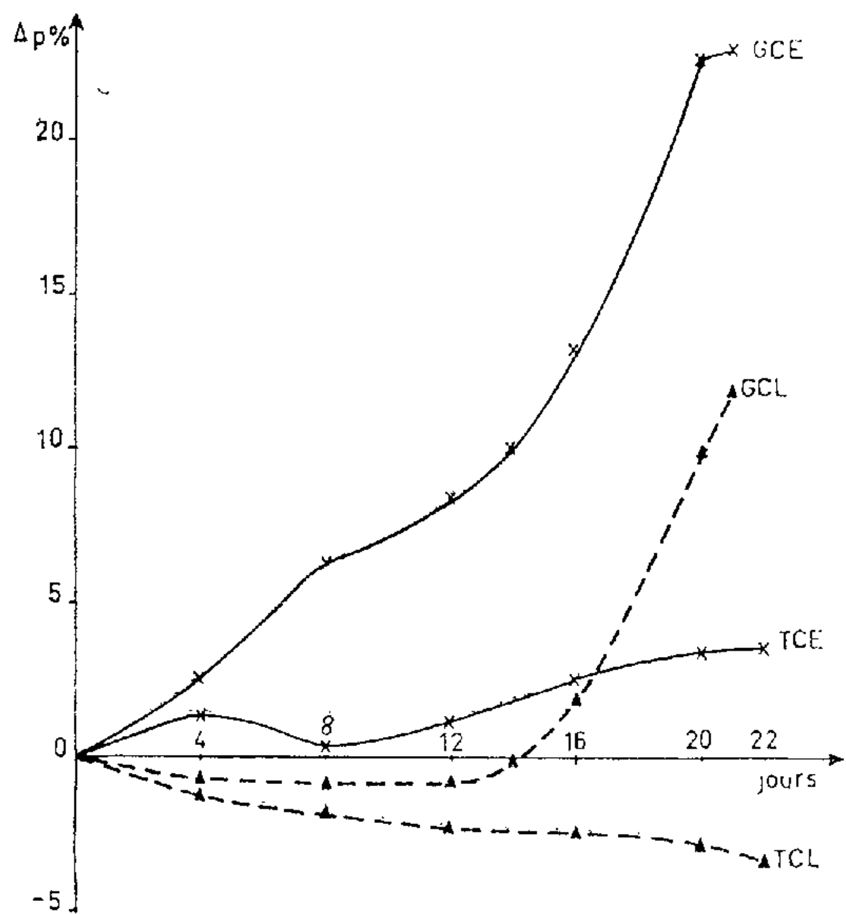
*(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)*

NUTRITION. — *Influence d'une double restriction énergétique et protidique (quantitative et qualitative) sur la gestation et la lactation de la Ratte.* Note (*) de Mlle **Odette Champigny** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

La Ratte est capable de mener à bien sa gestation lorsqu'on la soumet à des restrictions azotées sévères qui provoquent chez les témoins un état catabolique intense ([2]). Dans le présent travail nous avons limité en outre l'apport calorique et étendu les observations à la lactation.

*Conditions expérimentales.* — Deux expériences successives ont été poursuivies, l'une portant sur 40 rattes adultes, l'autre sur 65. Après une prépériode d'équilibre pondéral et azoté de trois semaines, les lots suivants étaient constitués :

| | Lots. | 100 mg d'azote par jour sous forme de | Ration protéiprive allouée séparément. |
|---|---|---|---|
| Témoins. | TCE | Caséine | *ad libitum* |
| | TCL | » | Limitée à 65 % |
| | TGE | Gluten de blé | *ad libitum* |
| | TGL | » | Limitée à 65 % |
| Gestantes. | GCE | Caséine | *ad libitum* |
| | GCL | » | Limitée à 65 % |
| | GGE | Gluten de blé | *ad libitum* |
| | GGL | » | Limitée à 65 % |




Graphique A. — Variations de poids (%) par rapport au poids initial (régime à la caséine)

*Variations pondérales au cours de la gestation.* — Les graphiques A et B montrent la différence de comportement des gestantes et des témoins.

La gravidité entraîne toujours des gains pondéraux, même lorsque les restrictions de calories et d'azote provoquent des chutes de poids chez les témoins. Cependant, après mise bas, seules les rattes du lot GCE ont un poids égal au poids de l'accouplement. Les animaux des autres lots accusent toujours un poids inférieur, comme l'indique le tableau I.

TABLEAU I.

*Pourcentages de variation de poids des rattes par rapport au poids à l'accouplement.*

| Lots. | | 21 jours de gravidité. | Après la parturition. | 20 jours de lactation. |
|---|---|---|---|---|
| GCE | 1er essai | +25,4 % | + 1,6 % | −11,1 % |
| | 2e » | +22,9 | − 0,5 | −29,6 |
| GCL | 1er » | +15,7 | − 4,7 | −26,8 |
| | 2e » | +11,7 | − 6,7 | −28,4 |
| GGE | 1er » | +15,7 | − 4,6 | −23,0 |
| | 2e » | + 9,6 | −10,1 | −24,4 |
| GGL | 1er » | + 7,8 | −10,8 | −29,5 |
| | 2e » | + 7,8 | −11,2 | −28,8 |

Dans des conditions nutritionnelles difficiles la gestation se solde donc par un déficit pour les mères, surtout si l'on joue simultanément sur la qualité des protides et sur la quantité de calories.

*État et importance des portées.* — Le tableau II montre que les conditions alimentaires très précaires imposées à certains animaux n'affectent pas l'importance des portées.

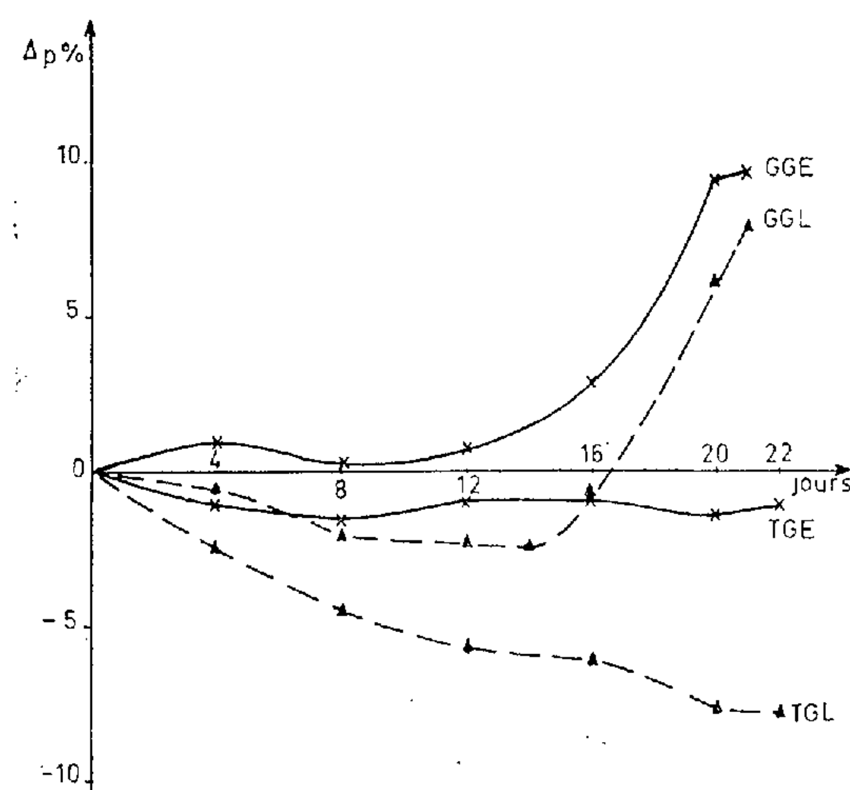
TABLEAU II.

| Lots. | | Nombre moyen de petits par portée. | % de morts-nés. | Poids moyen d'une portée (g). | Poids moyen d'un petit (g). |
|---|---|---|---|---|---|
| GCE | 1er essai | 9,6 | 0 | 47,9 | 4,99 |
| | 2e » | 9,8 | 0 | 51,5 | 5,28 |
| GCL | 1er » | 8,3 | 16 | 39,8 | 4,84 |
| | 2e » | 9,0 | 2,8 | 43,9 | 5,01 |
| GGE | 1er » | 8,5 | 3,5 | 39,7 | 4,73 |
| | 2e » | 9,7 | 1,5 | 47,1 | 4,93 |
| GGL | 1er » | 8,4 | 5,3 | 38,7 | 4,58 |
| | 2e » | 9,0 | 3,3 | 42,9 | 4,93 |

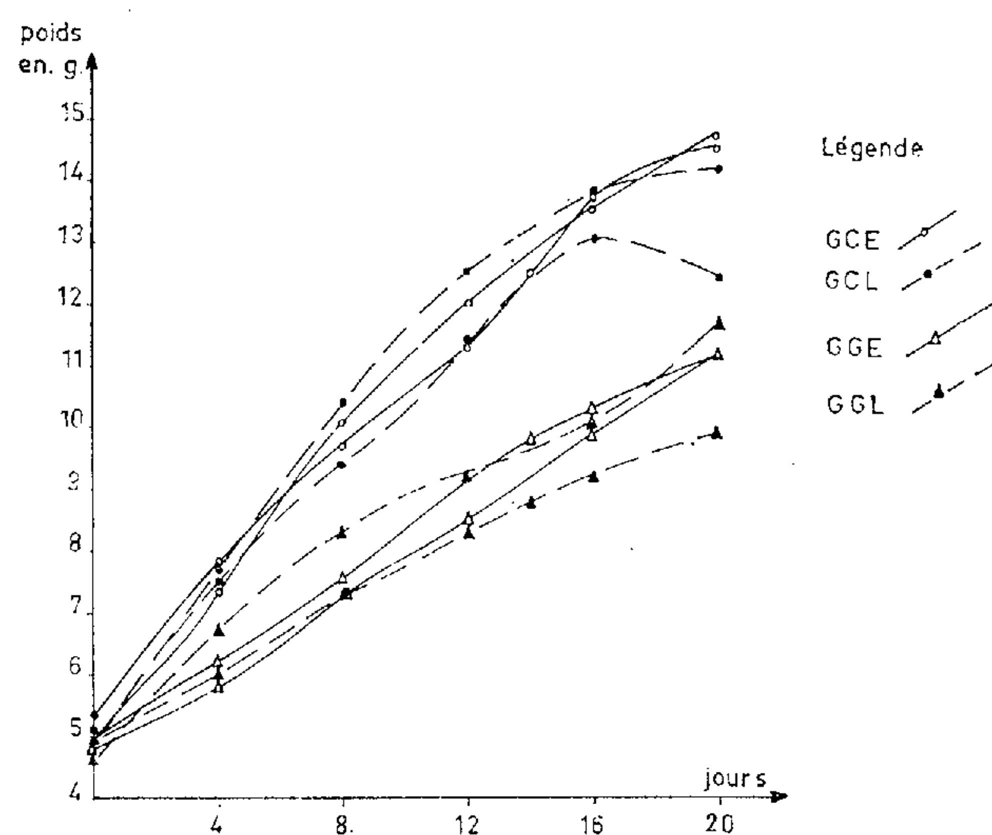
Ce comportement indique combien les besoins de l'utérus gravide sont prioritaires.

*État des petits et des mères au cours de la lactation.* — Après mise bas les portées sont égalisées à six petits dans le premier essai et à huit dans le second. En valeur relative, le nombre de survivants au bout de 20 jours (moyenne des deux expériences) est de 100 pour le lot GCE, 98 pour GCL, 60 pour GGE et 78 pour GGL. La limitation d'énergie joue peu sur la survie des petits à condition que l'apport azoté soit de haute qualité

(lot GCL). Le graphique C se rapporte à la croissance individuelle des petits survivants. Le développement des portées dépend plus de la qualité de l'apport protidique des mères que de l'importance de leurs ingérés caloriques.




Graphique B. — Variations de poids (%) par rapport au poids initial (régime au gluten de blé).




Graphique C. — Croissance individuelle des petits.

*Conclusions.* — Il convient à nouveau de souligner les aptitudes extraordinaires de la ratte gestante à s'adapter aux conditions nutritionnelles les plus défavorables.

(*) Séance du 29 janvier 1962.
(1) Avec la collaboration technique d'Eliane Droucheau.
(2) O. Champigny et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2765.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Présence de terminaisons neurosécrétoires sur les capillaires primaires du système porte hypophysaire de la Roussette* (Scyliorhinus caniculus). *Étude au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Jean Mellinger**, **Ernest Follenius** et **Aimé Porte**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'existence d'un système porte hypophysaire permettant l'établissement ds relations neuro-humorales entre l'hypothalamus et l'hypophyse chez les Poissons Élasmobranches avait été envisagée par H. Legait ([1]). L'un de nous ([2]), ([3]), ([4]) l'a démontrée, en étudiant par le détail le système vasculaire du complexe hypophysaire de la Roussette, *Scyliorhinus caniculus* (L.). Simultanément, Meurling ([5]) en indiquait les variantes chez plusieurs espèces. Deux faits semblent caractéristiques de ces Poissons :

*a.* seule une partie restreinte du lobe antérieur, la pars medialis de Lewis et Butcher ([6]), reçoit du sang ayant baigné l'éminence médiane;

*b.* un contigent très important de vaisseaux portes se dirige vers le lobe neuro-intermédiaire.

Les méthodes histologiques courantes nous avaient révélé la présence de petits amas, bleuâtres après oxydation permanganique et coloration au bleu Alcian, au niveau des capillaires spéciaux de l'éminence médiane. Nous pensions qu'il s'agissait de terminaisons neurosécrétoires. Entre ces amas et le faisceau préoptico-hypophysaire coloré intensément en bleu noir, peu de trajets de fibres neurosécrétoires apparaissaient, dans l'espace clair entourant les capillaires primaires. De ce fait, la nature exacte des relations entre le tissu nerveux et le système vasculaire dans cette région méritait d'être précisée.

Des coupes ultrafines, préparées suivant la méthode habituelle, ont été étudiées avec les microscopes électroniques Phillips EM 100 et Siemens Elmiskop I.

Le faisceau hypothalamo-hypophysaire présente des sections de fibres avec ou sans granules de neurosécrétat. Ceux-ci ont le même aspect et la même taille que chez les autres Vertébrés. Ils abondent dans les dilatations axoniques appelées « corps de Herring », mais peuvent faire complètement, défaut à certains niveaux de la même fibre. Cette distribution irrégulière affecte également les mitochondries, les microvésicules et les neuroprotofibrilles des neurites. Une faible proportion des axones du faisceau est myélinisée. Parmi ces derniers, beaucoup, sinon tous, renferment du neurosécrétat et se terminent dans le lobe neuro-intermédiaire. La coloration par le bleu de méthasol (Klüver et Barrera) permet de les suivre avec précision dans les coupes à la paraffine.

La zone externe et, plus précisément, les deux glomérules symétriques encadrant le faisceau reçoivent de nombreuses fibres neurosécrétoires amyéliniques dont l'origine est sans aucun doute le noyau préoptique. Après



Fig. 1. — Trois terminaisons neurosécrétoires sur un capillaire, en profondeur dans l'éminence médiane; à côté passent des fibres neurosécrétoires et gliales. (G × 16 500.)



Fig. 2. — Détail d'une terminaison neurosécrétoire superficielle. Remarquer la basale très épaisse. (G × 41 250.)

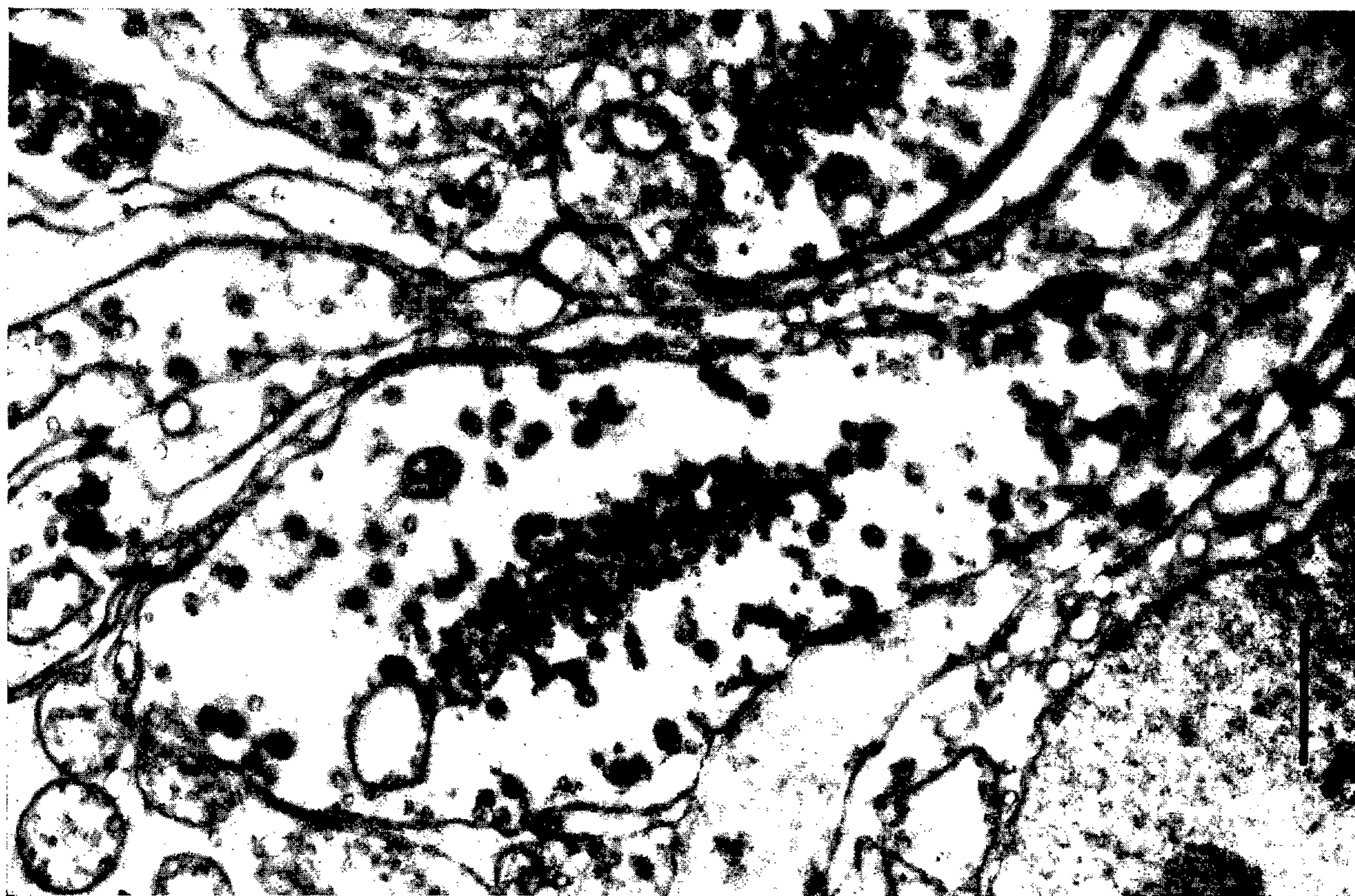


Fig. 3. — Deux terminaisons neurosécrétoires profondes, contre deux capillaires différents. Noter l'importance de l'amas de microvésicules central. (G × 16 000.)

s'être détachées du faisceau, elles cheminent le plus souvent à l'état isolé, enveloppées dans des prolongements cellulaires gliaux remarquablement dilatés. Parfois, l'inclusion dans la glie s'accompagne d'un enroulement lâche, sans dépôt de myéline, tel que celui décrit par Bargmann et Knoop (7) dans le lobe nerveux de Cottus; nous avons compté jusqu'à six tours de spirale. L'espace clair qui nous avait frappés en microscopie optique correspond à cette accumulation de citernes gliales énormes.

Les capillaires primaires pénètrent peu profondément dans le tissu nerveux et conservent toujours une enveloppe conjonctive, comprenant un espace périvasculaire, des fibrilles collagènes et des péricytes. Le long de ces capillaires, on reconnaît aisément les terminaisons neurosécrétoires contenant un amas de microvésicules particulier. Cet amas important de « vésicules synaptiques » se situe au centre du renflement terminal, parmi des vésicules isolées semblables à celles qu'on rencontre dans l'axone. La portion de la membrane appliquée contre la basale nerveuse montre des encroûtements et de petites touffes de microvésicules comme on en décrit dans les synapses. Les granules de neurosécrétat sont abondants. Il est vraisemblable qu'au niveau de ces terminaisons nerveuses il se produit une libération de substances issues du matériel neurosécrété, vers les capillaires. Mais nos images ne permettent pas d'envisager un mécanisme précis.

Les jonctions neuro-vasculaires, loin de revêtir complètement les capillaires, sont rares dans les parties profondes du réseau, mais abondent en face des sillons séparant l'éminence médiane des lobes inférieurs. C'est là que, groupées et serrées, elles arrivent à présenter une allure palissadique. Pour ces dernières, l'aspect claviforme est bien net, alors que dans les régions internes l'aspect des terminaisons est souvent différent.

Seuls, à notre connaissance, Barry et Cotte (8), (9) ont étudié au microscope électronique la zone de contact neuro-vasculaire de l'éminence médiane. Chez le Cobaye, ils ne décrivent pas de terminaisons neurosécrétoires nettes, mais seulement des formations amyéliniques d'origine probablement tubérienne. Notre description montre donc la présence, dans cette région, de terminaisons identiques à celles que renferme le lobe nerveux des Vertébrés. En ce qui concerne les Sélaciens, elle confirme la possibilité d'un contrôle hypothalamique de l'hypophyse et précise qu'il peut s'effectuer par la voie neurosécrétoire.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

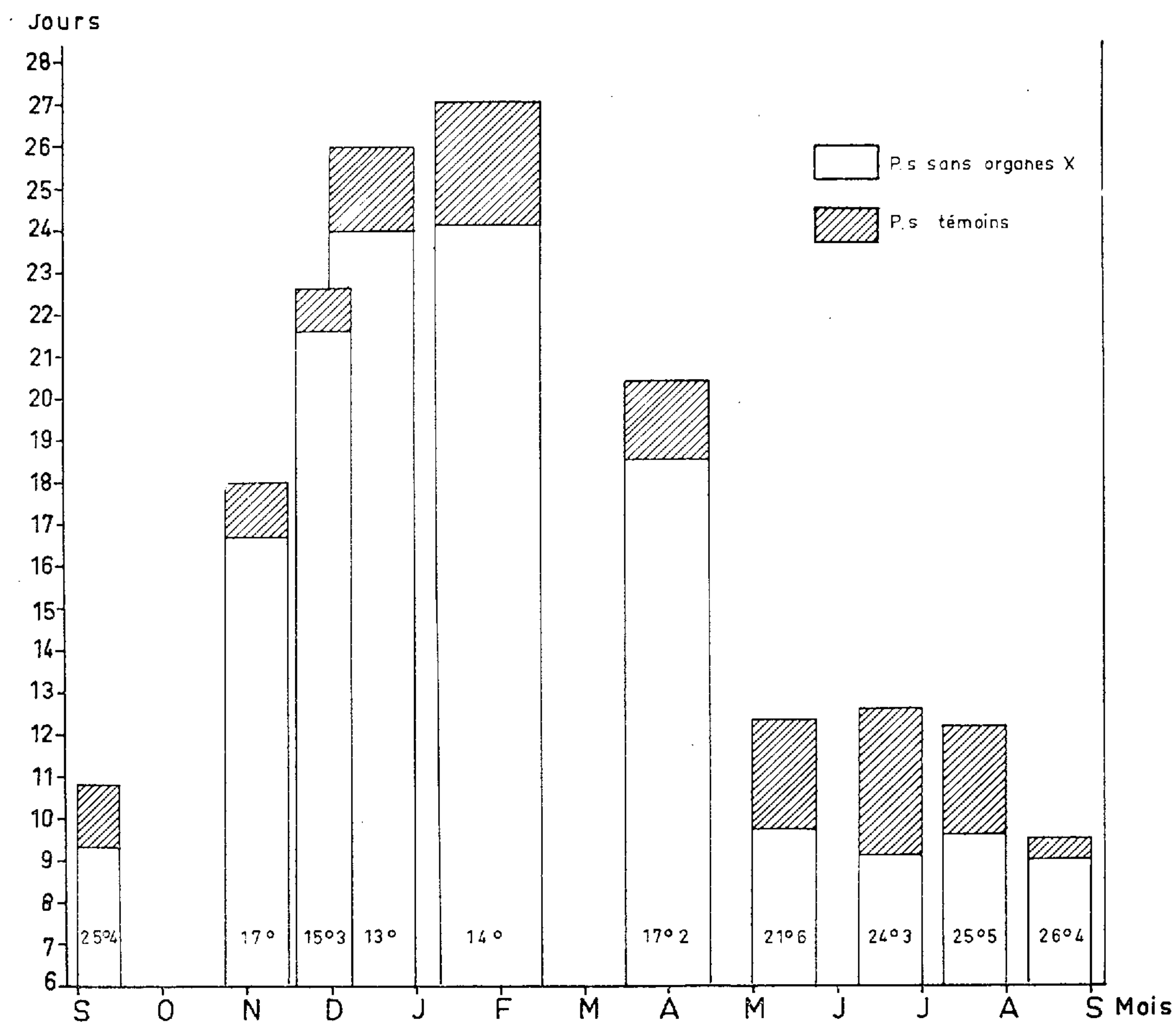
(1) H. Legait, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1940-1943.
(2) J. Mellinger, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1960, p. 123-139.
(3) J. Mellinger, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1960, p. 395-399.
(4) J. Mellinger, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2422.
(5) P. Meurling, *Nature*, 187, n° 4.734, 1960, p. 336-337.
(6) M. R. Lewis et E. O. Butcher, *Bull. Mt. Desert Laboratory*, janvier 1936, p. 16-18.
(7) W. Bargmann et A. Knoop, *Z. Zellforsch.*, 52, 1960, p. 256-277.
(8) J. Barry et G. Cotte, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2054.
(9) J. Barry et G. Cotte, *Z. Zellforsch.*, 53, 1960, p. 714-724.

*(Département des Applications biologiques, C. R. N., Strasbourg, Institut d'Anatomie pathologique de Strasbourg.)*

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'ablation de l'organe X* (pars distalis), *sur la mue, chez la Crevette* Palæmon (= Leander) serratus (*Pennant*). Note (*) de M<sup>me</sup> **Chantal Pasteur-Humbert**, présentée par M. Louis Fage.

L'ablation bilatérale de l'organe X, au stade C, entraîne l'accélération du premier intermue post-opératoire. Cette accélération présente un rythme annuel, lié à la température, mais soumis également à des facteurs internes.

Des expériences d'ablations sélectives de l'organe X (*pars distalis*), pratiquées sur des crevettes mâles, au stade C (ancien $C_3$), d'une taille comprise entre 6 et 7 cm, ont été poursuivies du 3 décembre 1960 au 20 décembre 1961. Chaque expérience groupait une dizaine ou une douzaine d'animaux ayant subi la double ablation de l'organe X et autant de témoins, tous maintenus sur un fond blanc éclairé, à la température ambiante.




Variation de la période C à la mue, au cours d'une année, chez les *Palaemon serratus*, privées d'organes X et chez les témoins. En ordonnées, la durée moyenne de ce parcours, exprimée en jours; en abscisses, l'époque et la durée expérimentale, exprimée en mois.

Ces expériences ont, tout d'abord, mis en évidence la variabilité, au cours de l'année, de la durée de parcours des étapes C et D, chez les témoins comme chez les opérés. La durée de ce parcours du cycle d'intermue croît à partir du mois de septembre, atteint une valeur maximale entre janvier et février et commence à décroître en mars pour atteindre sa valeur la plus faible en août. Ce schéma coïncide assez bien avec celui des variations de la température extérieure.

Une deuxième constatation découle de ces expériences : les crevettes privées d'organes X parviennent toujours à la mue au bout d'un temps moyen plus court que les témoins. L'organe X exerce ainsi chez ces *Natantia* une action inhibitrice de la mue, comparable à celle rencontrée chez les Brachyoures (Passano, 1953) (1). Mais l'accélération de l'intermue après l'opération n'est pas une donnée fixe : elle subit des fluctuations affectant un rythme sinusoïdal. La glande n'a pas un fonctionnement régulier et continu. Les différences absolues des longueurs d'intermue entre opérés et témoins, montrent un écart très fort en janvier-février, maximal en juin, à nouveau important en septembre et pratiquement nul en août et novembre. Si l'on considère le rapport de cette différence à la longueur d'intermue des témoins, il apparaît que l'ablation de l'organe X entraîne un raccourcissement de l'intermue de :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7,6 | % | en décembre-janvier | à une température moyenne de | | | 13° ; |
| 10,7 | » | janvier-février | » | | » | 14° ; |
| 9,3 | » | mars-avril | » | | » | 17°,1 ; |
| 21,1 | » | mai | » | | » | 21°,6 ; |
| 27,7 | » | juin | » | | » | 24°,3 ; |
| 21,2 | » | juillet | » | | » | 25°,5 ; |
| 5,2 | » | août | » | | » | 26°,4 ; |
| 13,8 | » | septembre | » | | » | 25°,4 ; |
| 7,2 | » | octobre-novembre | » | | » | 17° ; |
| 4,4 | » | novembre-décembre | » | | » | 15°,3. |

C'est donc en mai, juin, juillet, que l'action de l'organe X est le plus sensible, tandis qu'en août et novembre, elle est presque insignifiante.

L'action inhibitrice de l'organe X sur la mue est une action complexe, soumise d'une part à des influences externes parmi lesquelles la température joue un rôle essentiel et, d'autre part, à des influences internes importantes.

En hiver, la glande freine les phénomènes préparatoires à la mue, mais ceux-ci sont déjà étalés par les basses températures et ce freinage est donc relativement moins important que celui du printemps et du début de l'été, où la hausse de la température raccourcit l'intermue. De mai à fin juillet, l'action de l'organe X est puissante, puis brusquement en août, alors que la température est particulièrement élevée, le mécanisme d'inhibition cesse d'agir, soit que la trop forte chaleur l'empêche de s'exercer, soit que la glande se trouve vide et la sécrétion trop lente (ce serait alors

un changement du taux de sécrétion et de libération de l'hormone), ou encore que la glande forme une substance de nature et d'activité quelque peu différentes. Une autre possibilité serait l'action exaltée d'un organe antagoniste, tel l'organe Y. En septembre et en octobre l'inhibition réapparaît et cette reprise d'activité de la glande est plus efficace à cette époque qu'en mars-avril où, à la même température, le raccourcissement de l'intermue était moindre. Il se peut que la glande ait épuisé une partie de ses sécrétions dans le freinage continu des mues d'hiver ou bien qu'elle emmagasine du matériel hormonal en prévision du freinage puissant des mues de printemps et d'été. Enfin, on constate l'arrêt du freinage en novembre. Cette cessation de l'inhibition doit être commandée par un mécanisme interne différent de celui du mois d'août, car il se situe au moment de la reproduction de l'espèce. En effet, c'est également en novembre que j'ai dénombré la plus forte proportion des stades D dans les lots récoltés tout au long de l'année et ces mues massives se situent à l'entrée de l'hiver, avant l'allongement de l'intermue et précisément au moment de la fécondation et de l'incubation des femelles.

Dans cette étude, seul a été exposé le rôle inhibiteur sur la mue, de l'organe X de la *pars distalis*. Il serait fort intéressant de comparer le régime annuel de cet organe à celui de l'organe Y, chez une espèce à mues répétées, afin de déterminer leur part d'influence sur la mue et leur action réciproque. En outre, ces deux glandes ne sont pas les seules à se trouver impliquées dans le déclenchement des phénomènes préparatoires à la mue : des expériences en cours tendent à prouver que la glande du sinus joue, elle aussi, un rôle important et variable au cours de l'année sur ces mêmes processus et cette action est distincte de celle de l'organe X.

L'ensemble des phénomènes préparatoires à la mue se trouve, en quelque sorte, commandé par une chaîne de relais neurohormonaux. Le moment d'intervention de chacun pourrait correspondre à une étape précise du cycle d'intermue, et la durée de cette intervention pourrait être conditionnée, non seulement par des facteurs internes, mais aussi par la longueur variable au cours de l'année de cette étape. C'est ce point qu'il s'agit d'éclairer par des expériences d'ablations pratiquées, à d'autres stades, sur ces crevettes.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(¹) L. M. PASSANO, *Physiol. comp. Écol.*, 3, 1953, p. 155-189.

(*Laboratoire de Zoologie de l'Institut scientifique chérifien, Rabat.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Teneurs comparées en nucléotides de sarcosomes de muscles utérin et cardiaque de porc. Variations selon le traitement subi par les particules.* Note (*) de MM. **Yves Gaudemer**, **Bernard Foucher** et Mlle **Danièle Gautheron**, présentée par M. Robert Courrier.

Les teneurs en adénosine nucléotides de mitochondries ou sarcosomes de muscles utérin et cardiaque de porc ont été déterminées pour la première fois. Des différences sont observées selon le traitement subi par les particules au cours de la préparation. Les résultats sont discutés en fonction des variations métaboliques observées précédemment.

Dans un précédent travail, des sarcosomes ou mitochondries de muscle utérin ont été isolés pour la première fois et une étude comparée a montré que leurs activités oxydative et phosphorylante sont beaucoup moins intenses que celles des mitochondries de muscle cardiaque ([1]), ([2]). Il était intéressant de voir si ces différences métaboliques peuvent s'expliquer en fonction des teneurs en nucléotides et de leurs rapports moléculaires dans les particules. D'autre part, l'influence du lavage et des sédimentations sur ces nucléotides a été étudiée. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

Les mitochondries de cœur ou d'utérus de porc sont isolées selon les techniques déjà décrites ([2]); les lavages sont effectués en présence de saccharose 0,25 M, additionné ou non adénosine triphosphate (sel disodique) $1{,}53.10^{-3}$ M. Les particules sont sédimentées 15 mn à 18 000 g, à 0°. Les sarcosomes sont ensuite broyés en présence d'acide trichloracétique 10 % dans un appareil de Potter Elvehjem refroidi à 0° (1 g culot/3 ml liquide).

*Teneur en nucléotides.*

| Traitement. | Nombre d'essais. | G + U. | ATP. | ADP. | AMP. | DPN. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Coeur.* | | | |
| Aucun | 3 | 8,6 ± 0,5 | 24,1 ± 1,9 | 9,1 ± 0,6 | 1,9 ± 0,34 | 13,3 ± 1,36 |
| Lavage saccharose 0,25 M | 2 | 0 | 10 | 8,2 | 8,6 | 1,4 |
| | | 6,4 | 25 | 9,2 | 1,1 | 10,6 |
| Lavage saccharose + ATP | 1 | 5,4 | 13,7 | 5,4 | 1,4 | 9 |
| Liquide surnageant (12 ml pour 3,2 g de culot) | 1 | 0,7 | 28 | 25,2 | 0,5 | 9,9 |
| | | | *Utérus.* | | | |
| Aucun | 5 | 6,4 ± 0,9 | 6,2 ± 1,1 | 3,4 ± 1,06 | 1,6 ± 0,9 | 7,0 ± 0,8 |
| Lavage saccharose 0,25 M | 2 | 5,1 | 5,4 | 2,0 | 1,0 | 3,4 |

Les abréviations suivantes ont été adoptées :
ATP, adénosine triphosphate; ADP, adénosine diphosphate; AMP, adénosine monophosphate; DPN, diphosphopyridine nucléotide; G + U, somme des uridine et guanosine phosphates.

L'extrait est centrifugé à 0°, 15 mn à 20 000 g. Les nucléotides sont séparés, puis dosés à partir du liquide surnageant (débarrassé de l'acide trichloracétique par trois traitements à l'éther éthylique à 0°) selon la technique déjà utilisée ([3]). Cette technique comprend une adsorption des nucléotides sur charbon actif ([4]), une élution par la pyridine 50 % et une chromatographie de l'éluat sur papier Whatman n° 1 traité au versène; le solvant est celui décrit par Krebs et Hems ([5]). Les nucléotides sont estimés par dosage du phosphore total après minéralisation, selon la technique de Berenblum et Chain ([6]).

Le tableau ci-joint montre les résultats obtenus.

Les résultats sont donnés en microgrammes de phosphore par gramme de sarcosomes, poids frais ou en microgrammesde phosphore par millilitre de liquide surnageant.

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. Les mitochondries, malgré les traitements successifs qu'elles ont subis, gardent une teneur appréciable en nucléotides. Cette teneur est vraisemblablement très inférieure à celle des mitochondries *in situ*.

2. La teneur en nucléotides des particules isolées à partir du muscle utérin est beaucoup plus faible que celle des particules de cœur. Ces résultats sont en accord avec le fait que les activités oxydative et phosphorylante des particules de muscle utérin sont très inférieures à celles des particules de cœur ([2]). Il est intéressant de constater que si les mitochondries d'utérus contiennent environ trois fois moins d'adénosine diphosphate que celles de cœur, leur intensité respiratoire est aussi trois fois plus faible. Ce fait montre que l'intensité respiratoire de ces particules est sous le contrôle direct du niveau de l'adénosine diphosphate ([7]).

3. Les rapports moléculaires de ces nucléotides dans les particules sont les suivants :

| | Cœur. | Utérus. |
|---|---|---|
| ATP/AMP | 4,2 | 1,3 |
| ATP/ADP | 1,8 | 1,2 |
| ADP/AMP | 2,4 | 1,1 |

Le fait que ces rapports sont plus faibles dans le cas de l'utérus peut être dû à l'activité adénosine triphosphatasique, non spécifique, importante observée dans les mitochondries d'utérus (résultats non publiés).

4. Le lavage des sarcosomes, qui permet l'élimination des contaminations et des substrats endogènes, facilitant ainsi l'étude du substrat ajouté, provoque de façon irrégulière, la perte plus ou moins importante d'une partie des nucléotides. Dans certains cas cette perte est de 50 %. Ces nucléotides passent dans le liquide de lavage, même si l'on ajoute à ce liquide de l'adénosine triphosphate en quantité importante. Cette consta-

tation permet d'expliquer en particulier les différences métaboliques observées précédemment selon qu'on opère en présence ou non de diphosphopyridine nucléotide ajouté (1), (2). Il semble donc préférable pour avoir une bonne efficacité des phosphorylations oxydatives de ne pas laver les mitochondries.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) D. GAUTHERON, Y. GAUDEMER et F. ZAJDELA, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 43, 1961, p. 193.
(2) D. GAUTHERON, Y. GAUDEMER et F. ZAJDELA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3064.
(3) P. VOLFIN, H. CLAUSER, D. GAUTHERON et D. ÉBOUÉ, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 43, 1961, p. 107.
(4) C. J. THRELFALL, *Biochem. J.*, 65, 1957, p. 694.
(5) H. A. KREBS et R. HEMS, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 172.
(6) I. BERENBLUM et E. CHAIN, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 295.
(7) H. A. LARDY dans *The Biology of Phosphorus*, Michigan State College Press, 1952, p. 131.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des ions* $Mg^{++}$, $Zn^{++}$ *et* $Be^{++}$ *sur l'hydrolyse non enzymatique de l'acide cholinephosphorique.* Note (*) de M. **Joseph Attias**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'influence des ions $Mg^{++}$, $Zn^{++}$ et $Be^{++}$ sur l'hydrolyse non enzymatique de l'acide cholinephosphorique montre un effet notable. L'effet inhibiteur observé pour les ions $Mg^{++}$ et $Zn^{++}$ peut être attribué en partie à la formation de complexes entre les ions cholinephosphates diionisés et les ions $Mg^{++}$ et $Zn^{++}$. Les ions $Be^{++}$ ralentissent très fortement la vitesse d'hydrolyse.

L'étude cinétique de l'hydrolyse des esters monoalcoylphosphoriques $R—O—PO_3H_2$, fait ressortir l'influence prépondérante du pH sur la vitesse d'hydrolyse : pratiquement nulle en milieu alcalin, elle devient sensible au-dessous de pH 8 environ, passe par un maximum vers pH 3 à 5, puis décroît jusqu'à pH 1 environ, pour augmenter de nouveau en milieu plus acide. La réaction est du premier ordre dans le domaine de pH considéré. Il semble que la seule forme hydrolysable de ces esters est la forme monoionisée $R—O—PO_3H^-$, les autres formes, $R—O—PO_3^{--}$ et $R—O—PO_3H_2$ étant particulièrement stables vis-à-vis de l'hydrolyse.

On connaît d'autre part le rôle important que jouent certains ions métalliques comme effecteurs des réactions enzymatiques [1] et notamment phosphatasiques; l'étude de leur influence en l'absence d'enzyme présente un grand intérêt et peut conduire à interpréter leur action dans les phénomènes enzymatiques. Effectivement, les ions $Mg^{++}$, activateurs par excellence des phosphatases, catalysent également l'hydrolyse non enzymatique de l'acétylphosphate [2] et de l'ATP [3] en milieu alcalin. Cet effet a été attribué à la formation d'un complexe entre le substrat phosphorylé et les ions $Mg^{++}$.

Nous avons examiné l'action de quelques ions métalliques sur l'hydrolyse non enzymatique de l'acide choline-phosphorique (PC).

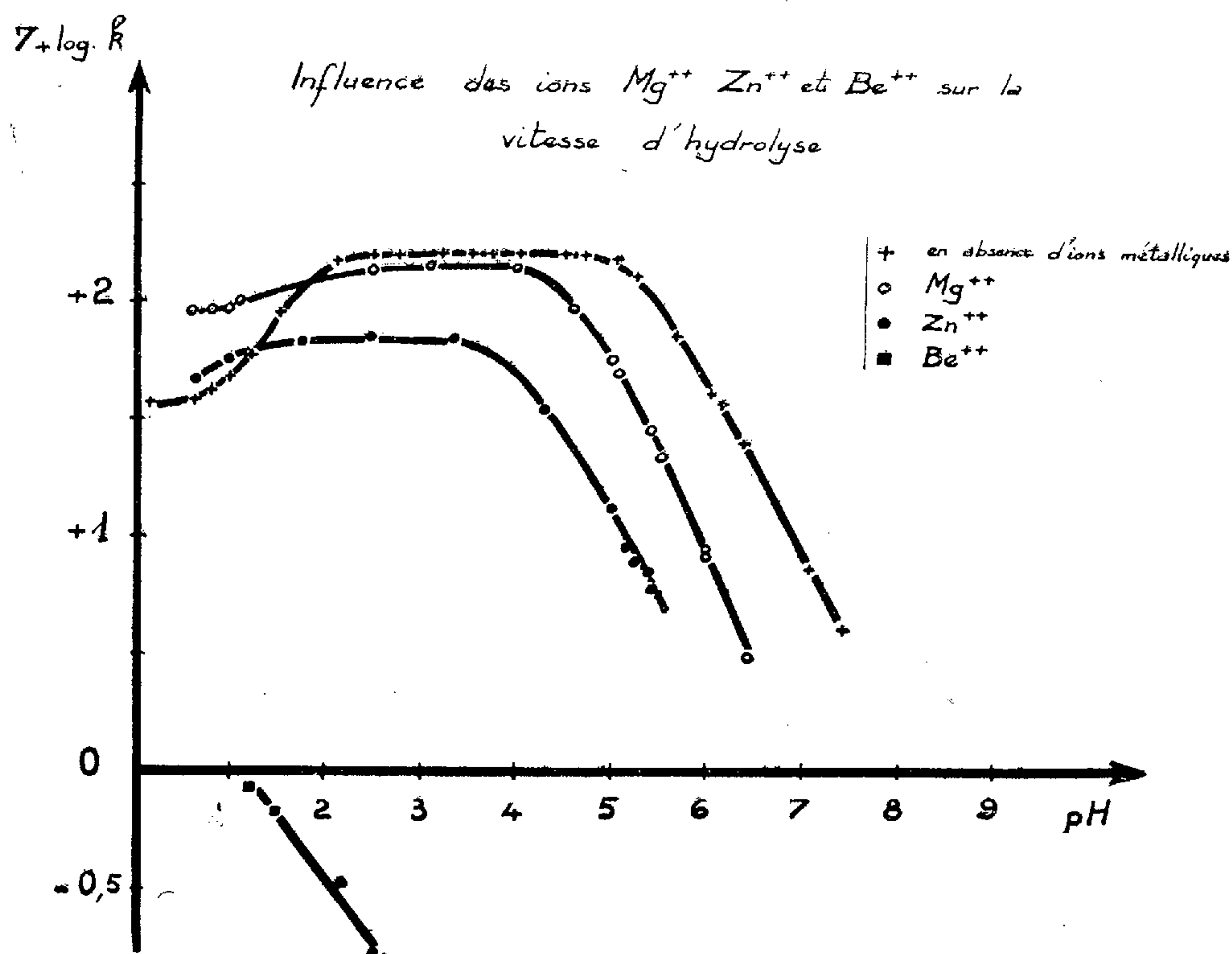
*Mode opératoire.* — Nous avons opéré sur des solutions de choline-phosphate de sodium 0,05 M en présence d'ions métalliques (chlorures ou acétates des ions étudiés) à la concentration 0,5 M. Les hydrolyses ont été effectuées en ampoules scellées plongées dans un bain dont la température était maintenue à $100 \pm 0{,}2$°C. La marche de l'hydrolyse était suivie par dosage du phosphate ou de la choline libérés à des instants déterminés.

La réaction d'hydrolyse apparaît comme une réaction du premier ordre; nous avons exprimé les constantes de vitesse en $s^{-1}$.

*Hydrolyse en absence d'ions métalliques.* — La courbe des constantes de vitesse en fonction du pH est analogue à celles décrites par Desjobert [4] pour les esters phosphoriques d'autres alcools. L'hydrolyse, pratiquement nulle en milieu alcalin au-dessus de pH 8, présente un maximum vers

pH 3 à 4 ($k = 1,75.10^{-5}$), décroît jusque vers pH 1 ($k = 0,42.10^{-5}$), puis augmente avec l'acidité ([5]).

*Effets des ions* $Mg^{++}$. — En présence d'ions $Mg^{++}$, la courbe des constantes de vitesse en fonction du pH présente la même allure qu'en absence d'ions métalliques, mais elle en diffère sur les points suivants : hydrolyse nulle jusqu'à pH 7 au lieu de 8, maximum vers pH 2 à 3 au lieu de pH 3 à 4, très légèrement inférieur au maximum en absence d'ions $Mg^{++}$; vers pH 1, la réaction est accélérée par les ions $Mg^{++}$.




La courbe de titrage d'une solution 0,05 M de PC en présence d'ions $Mg^{++}$ à la concentration 0,5 M montre que la première acidité est neutralisée vers pH 2,8, la deuxième vers pH 7, sa demi-neutralisation ayant lieu vers pH 4,8. La constante de vitesse est égale à $1,41.10^{-5}$ à pH 2,8, $0,71.10^{-5}$ à pH 4,8; elle est pratiquement nulle à partir de pH 7.

Ces résultats suggèrent que seule la forme mono-ionisée est hydrolysable (au moins au-dessus de pH 1,5-2) et que la vitesse d'hydrolyse, en présence d'ions $Mg^{++}$ est réglée, comme en l'absence de ces ions, par la concentration de la forme mono-ionisée. En outre, la constante de vitesse d'hydrolyse et l'énergie d'activation expérimentale sont sensiblement les mêmes qu'en l'absence d'ions $Mg^{++}$ (25 000 cal/mole). Les ions $Mg^{++}$ n'influencent donc pratiquement pas l'hydrolyse de la forme mono-ionisée. La diminution de la vitesse observée aux pH supérieurs à 4, est due au déplacement de

l'équilibre d'ionisation de la forme mono-ionisée par les ions $Mg^{++}$; la formation d'un complexe peut en partie rendre compte de cet effet.

*Effet des ions* $Zn^{++}$. — Les ions $Zn^{++}$ montrent un effet inhibiteur plus net que celui des ions $Mg^{++}$, la vitesse restant toujours sous la dépendance du pH. L'hydrolyse est nulle au-dessus de pH 6, elle présente un maximum vers pH 2,5 à 3.

La courbe de titrage de PC 0,05 M en présence d'ions $Zn^{++}$, à la concentration 0,5 M, montre que la première acidité est neutralisée vers pH 3 et la deuxième vers pH 5,7 avec demi-neutralisation vers pH 4,2. La constante de vitesse est égale à $0,78.10^{-5}$ à pH 3, $0,38.10^{-5}$ à pH 4,2 valeur extrapolée; elle est pratiquement nulle à partir de pH 5,7.

L'effet des ions $Zn^{++}$ peut s'interpréter de façon analogue à celui des ions $Mg^{++}$ et le décalage vers les pH acides de la courbe $\log k = f$ (pH) (*fig.* 1) se trouve, comme dans le cas des ions $Mg^{++}$, sensiblement égal à la variation du pH de demi-neutralisation de la deuxième acidité, en présence d'ions $Zn^{++}$. La constante de vitesse de la forme monoionisée est nettement plus faible que dans le cas des ions $Mg^{++}$, ce qui manifeste un effet inhibiteur des ions $Zn^{++}$ vis-à-vis de l'hydrolyse de cette forme.

*Effet des ions* $Be^{++}$. — Les ions $Be^{++}$ ralentissent considérablement la vitesse d'hydrolyse de PC. La constante de vitesse en présence d'ions $Be^{++}$ devient pratiquement nulle au-dessus de pH 3,5 (10 % d'hydrolyse en 19 jours à 100°C); elle croît jusqu'à pH 1,2 tout en restant beaucoup plus faible qu'en absence d'ions $Be^{++}$ ($k = 0,09.10^{-5}$ au lieu de $0,53.10^{-5}$).

*Discussion.* — A l'inverse des ions $Be^{++}$ pour lesquels nous observons un effet sur l'hydrolyse non enzymatique de même sens que celui généralement observé en présence d'enzyme, les ions $Mg^{++}$ et $Zn^{++}$ n'augmentent pas la vitesse d'hydrolyse en milieu alcalin comme ils le font en présence des phosphatases. Cet effet est l'inverse de ceux observés par Koshland pour l'hydrolyse non enzymatique de l'acétylphosphate (2), et par Liebecq et coll. pour celle de l'ATP (3), qui sont catalysées par les ions $Mg^{++}$. Ceci pourrait être dû à la nature différente de la liaison phosphorique dans ces composés et dans PC (7). Il semble que la formation d'un complexe « métal-substrat » n'est pas suffisante pour expliquer le rôle activateur de certains ions métalliques dans les réactions enzymatiques.

(*) Séance du 29 janvier 1962.
(1) A. L. Lehninger, *Physiol. Rev.*, 30, 1950, p. 393.
(2) D. E. Koshland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2286.
(3) C. Liebecq et M. Jacquemotte-Louis, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 67.
(4) A. Desjobert, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1951.
(5) J. Attias, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 315.
(6) J. Attias, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. .
(7) F. Lipmann, *Adv. Enzymol.*, 1, 1941, p. 99.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Montpellier, 8, rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Méthode de fixation et d'analyse des feuilles de végétaux supérieurs pour l'étude des premiers stades de l'incorporation du gaz carbonique.* Note (*) de M. **Jean-Michel Galmiche**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons effectué ce travail afin de pouvoir suivre en fonction à la fois de l'intensité énergétique de la lumière et de sa composition spectrale l'incorporation du $^{14}CO_2$ et le métabolisme de ses dérivées au sein de feuilles exposées à la lumière en présence de $^{14}CO_2$ pendant des durées très courtes de l'ordre de quelques secondes.

Dans ces conditions, la fixation à l'éthanol bouillant qui est la méthode la plus généralement employée entraîne la libération d'une certaine fraction du $^{14}CO_2$ absorbé et n'inhibe pas identiquement les différentes réactions enzymatiques intéressant les premiers produits de la photosynthèse (1).

Pour remédier à cet inconvénient nous avons emprunté à la cytologie une méthode qui consiste à fixer les échantillons dans l'isopentane à — 160°. Les prises (2 g de matière fraîche) sont plongées dans un broyeur type Potter contenant de l'isopentane en fusion et y sont broyées. Pour éviter l'élévation de la température au cours du broyage le broyeur de Potter demeure plongé dans un mélange carboglace-acétone.

Lorsque la suspension est assez fine l'isopentane est évaporé sous vide après adjonction à la suspension congelée de 2 ml de formamide. L'isopentane en s'évaporant entraîne la majeure partie de l'eau de la feuille. Le résidu est mis en suspension dans la formamide qui, elle, ne s'est pas évaporée et dont l'affinité pour l'eau permet de limiter les réactions d'hydrolyse, qu'elles soient ou non enzymatiques.

Les principaux composés marqués au $^{14}C$ sont séparés par électrophorèse à haute tension. La suspension dans la formamide est déposée suivant une ligne de 34 cm sur une feuille de papier Whatman n° 3 ($34 \times 40$ cm) imprégnée de tampon pH 4,5 (12,5 ml acide acétique, 7,5 ml de pyridine, 70 mg d'acide d'éthylènediaminetétracétique, eau, quantité suffisante pour 1 l). L'électrophorèse (47 V/cm, 45 mA) dure 1 h 30 mn, la température du papier voisinant 0° pendant toute l'opération.

Les bandes radioactives obtenues sont déterminées par autoradiographie.

Pour une photosynthèse de 1 à 10 s dans une atmosphère de $^{14}CO_2$ les produits marqués se séparent suivant dix bandes actives.

La ligne de départ : les substances non porteuses de charges à pH 4,5 : formamide, sucres libres, acides aminés neutres.

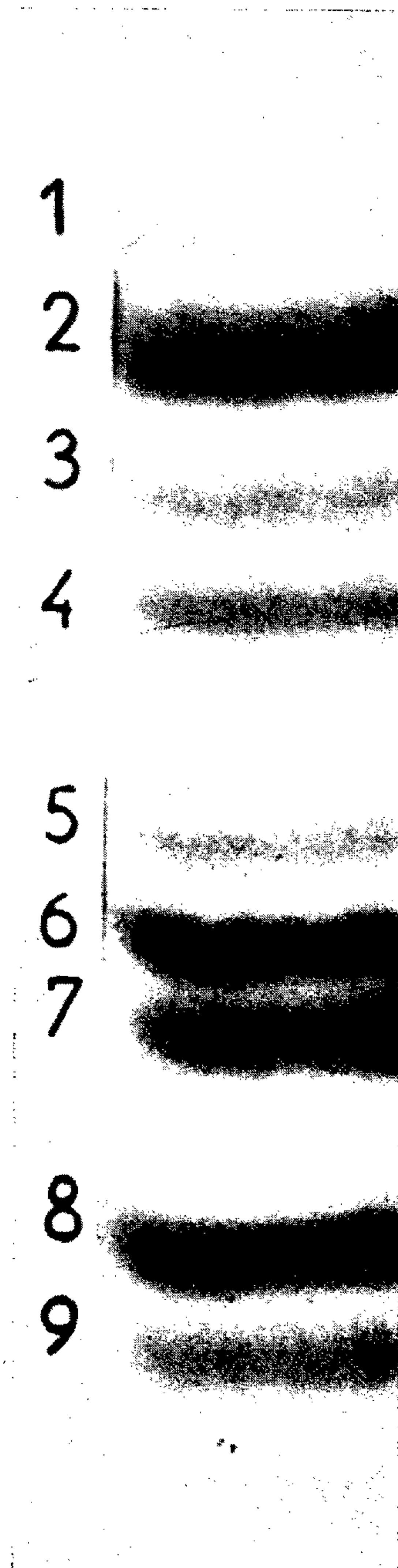
*Bande* 1 : Acide glutamique, saccharose phosphate, esters monophosphoriques du glucose et sedoheptulose.

*Bande* 2 : Double.

*a.* sedoheptulose monophosphorylé;

*b.* fructose et glucose monophosphorylé.

*Bande* 3 : Acide aspartique, pentoses monophosphorylés, uridine diphosphoglucose.



*Bande* 4 : Trioses phosphorylés et certains acides aminés phosphorylés.

*Bande* 5 : Sedoheptulose diphosphate.

*Bande* 6 : Fructose diphosphate.

*Bande* 7 : Ribulose diphosphate, acides aminés phosphorylés et acide orthophosphorique.

Dans les bandes 5, 6 et 7, non séparés, les acides glycérique, malique et glycolique libres.

*Bande* 8 : Acide 2 et 3-phosphoglycérique et acide phosphoglycolique.

*Bande* 9 : Acide diphosphoglycérique et phosphoénol pyruvique.

Avec cette méthode nous obtenons de bonnes séparations des nucléotides.

Les éluats de ces bandes sont analysés par électrophorèse en tampons volatils ([2]), ([3]) et par chromatographie avant et après hydrolyse à la phosphatase acide en tampon acétate pH 4,5.

L'électrophorèse pH 1,9 sépare les oses et acides organiques des esters phosphoriques et des acides aminés.

Les esters phosphoriques sont séparés par chromatographie bidimensionnelle suivant la technique de Tyszkiewicz ([4]).

Les sucres et acides aminés sont séparés par chromatographie à deux dimensions (1 : butanol *n*, acide acétique, eau 4/1/5 v/v; 2 : phénol-eau).

Les acides organiques sont déterminés par les méthodes chromatographiques de J. Carles ([5]).

Cette énumération correspondant aux corps radioactifs que nous avons pu identifier n'est pas complète. Des travaux d'identification sont en cours. Néanmoins cette méthode nous permet de réaliser actuellement des expériences en présence de lumières de compositions spectrales différentes et de suivre la répartition du $^{14}C$ du $^{14}CO_2$, au sein des premiers produits de la photosynthèse.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) O. Kandler, *Z. Naturforschung*, 13 *b*, 1958, p. 192.
([2]) Kl. Dose et A. Caputo, *Bioch. Z.* 328, 1956, p. 376.
([3]) V. C. Runeckles et G. Krotkov, *Arch. Bioch. et Biophys.*, 70, 1957, p. 442.
([4]) Tyszkiewicz, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1926.
([5]) J. Carles, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 221.

(*Département de Biologie, C. E. N. S.*,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'action phospholipasique de la rate.* Note (*) de MM. **Jacques Lloveras**, **Louis Douste-Blazy** et **Paul Valdiguié**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

La chromatographie sur papier et sur colonne d'acide silicique met en évidence la formation, par le tissu splénique, de lysocithines aux dépens des substrats lécithiniques.

La teneur du tissu splénique en lysocithines [1], nous a suggéré de préciser le mécanisme de leur formation. Nous avons mis en présence un extrait splénique et des ovolécithines. Les produits de la réaction ont été analysés par chromatographie sur papier et chromatographie sur colonne.

L'extrait splénique est constitué par de la pulpe de rate fraîche de jeune bovidé homogénéisé avec KCl 0,15 M, centrifugée à froid et à grande vitesse. Le surnageant représente la préparation enzymatique.

Les ovolécithines sont obtenues par la méthode de Rhodes et Lea [2] : précipitation à froid des phospholipides du jaune d'œuf par l'acétone, purification par passages successifs sur colonne de cellulose, d'acide silicique et d'alumine. Le substrat est une émulsion d'ovolécithines dans une solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 10 g ‰.

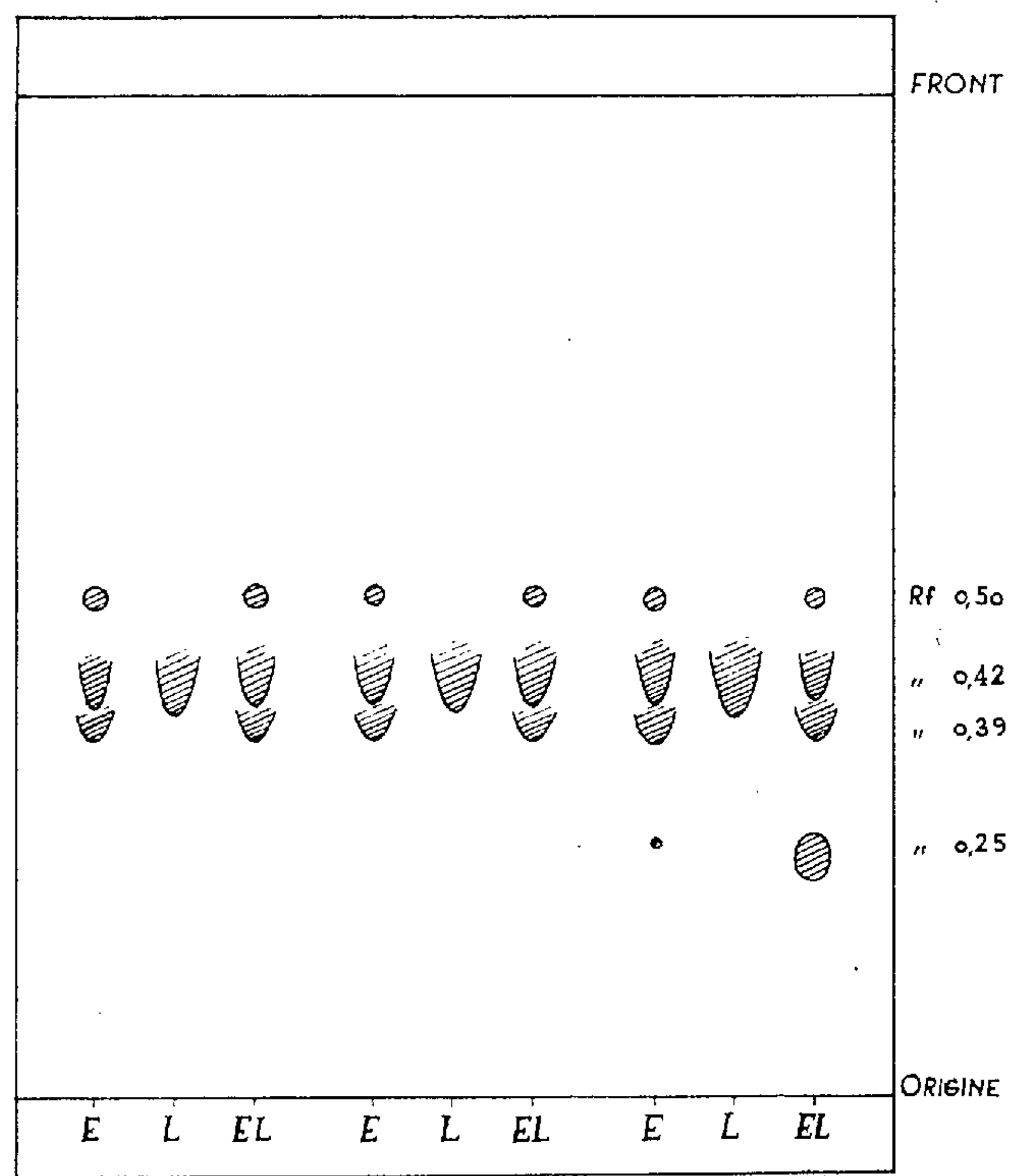



Fig. 1.

E, extrait splénique; L, ovolécithines; EL, extrait splénique + ovolécithines.
$R_f$ 0,50 : céphalines; $R_f$ 0,42 : lécithines; $R_f$ 0,39 : sphingomyélines; $R_f$ 0,25 : lysocithines.

Le milieu est tamponné par le mélange acide citrique 0,1 M-$Na_2HPO_4$ 0,2 M, pH 4,5.

Nous mettons en présence l'extrait splénique, le tampon et les ovolécithines additionnés de pénicilline et de streptomycine.

La réaction se fait à 37° avec agitation continue. Les témoins sont l'extrait splénique seul et le substrat seul. Aux temps 0, 180 et 360 mn, la réaction est stoppée par addition de chloroforme-méthanol 1 vol/1 vol. La phase liquide récupérée par centrifugation est concentrée sous vide, puis chromatographiée sur papier et sur colonne.

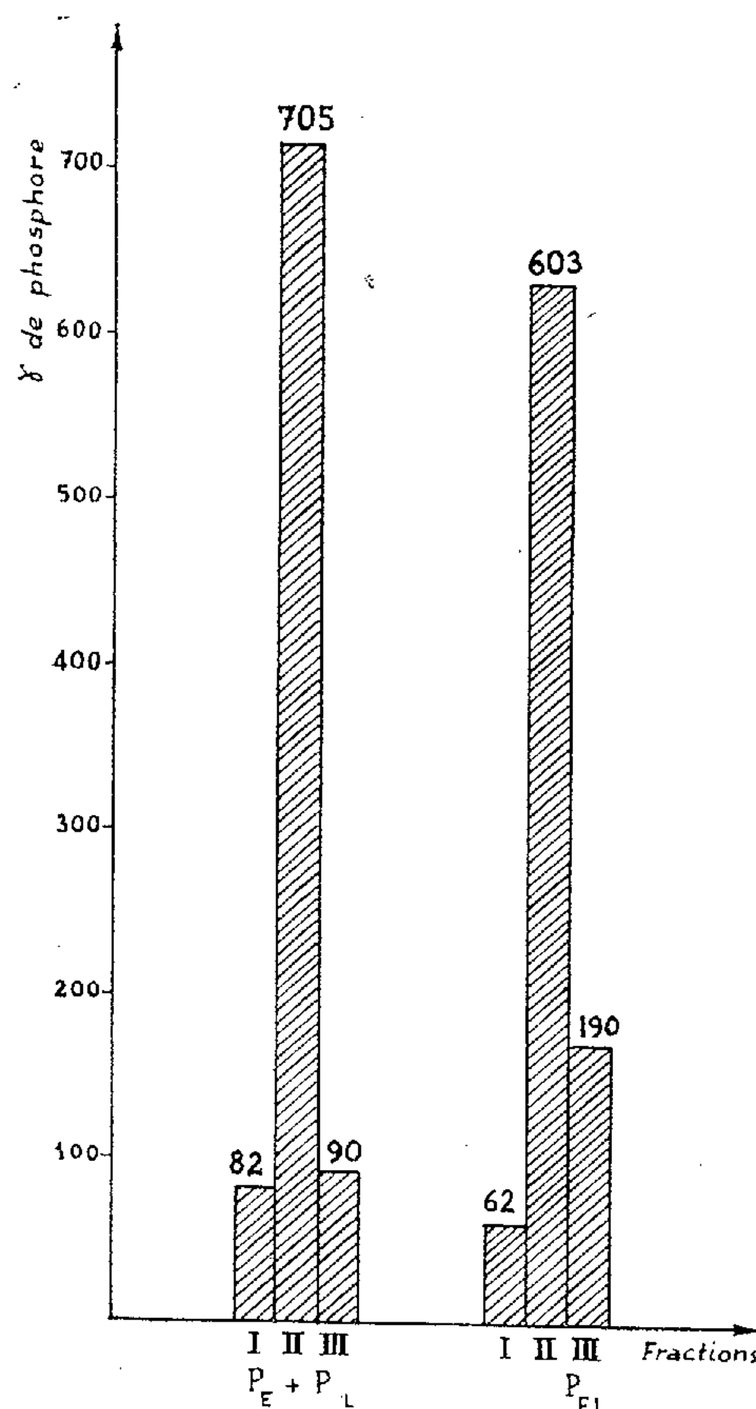



Fig. 2.

Fraction I : Chloroforme.
Fraction II : Chloroforme-méthanol 1 vol/1 vol.
Fraction III : Méthanol.

Fractionnement sur colonne des phospholipides après 6 h d'incubation.

$P_E$, phosphore de l'extrait splénique;
$P_L$, phosphore des ovolécithines;
$P_{EL}$, phosphore de l'extrait splénique + ovolécithines.

1° La chromatographie sur papier imprégné d'acide silicique, avec le mélange diisobutylcétone-acide acétique-eau (80 : 40 : 6 vol/vol) comme phase mobile ascendante, révélée par la rhodamine 6 G, montre un fractionnement en quatre taches (*fig.* 1).

Au temps 360 mn apparaît sur la piste EL une tache de lysocithines ($R_f$ 0,25).

Aucune tache de même $R_f$ sur les autres pistes aux temps 0 et 180 mn.

L'extrait de rate seul produit une tache très discrète de lysocithines. Francioli avait déjà montré la présence de celles-ci dans le tissu splénique après vieillissement (3).

2° La chromatographie sur colonne est pratiquée sur des colonnes d'acide silicique de 1,25 × 15 cm avec élution en trois fractions :

Fraction I : Chloroforme, entraînant les glycérides et les stérides.

Fraction II : Chloroforme-méthanol 1 vol/1 vol, détachant les lécithines et les sphingomyélines.

Fraction III : Méthanol, éluant les lysocithines, sur lesquelles nous dosons le phosphore.

Les résultats (*fig.* 2) montrent qu'après 6 h d'incubation, le phosphore a diminué dans la fraction II (lécithines) et a augmenté dans la fraction III (lysocithines). Le phosphore des lysocithines a augmenté de 100 µg et est multiplié par 6,3, celui des lécithines a baissé de 102 µg.

Le rapport P (fraction II)/P (fraction III) est passé de 7,8 à 3,7.

Cette modification confirme la formation de lysocithines suivant le schéma :


Lécithine → Lysocithine + acide gras.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par M. Pascaud (4) à propos d'une Lécithinase du foie.

Nos recherches permettent de penser que le tissu splénique présente sur les phospholipides type lécithines une action phospholipasique A suivant la terminologie de Contardi et Ercoli (5).

Cette activité enzymatique est faible. Une étude analytique est en cours pour nous permettre de localiser l'enzyme et de préciser les modalités de son action.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) M. FRANCIOLI, *Fermentforschung*, 14, 1934, p. 241.
(2) D. N. RHODES et C. H. LEA, *Biochem. J.*, 65, 1957, p. 526.
(3) M. FRANCIOLI, *Fermentforschung*, 15, 1935, p. 241-249.
(4) M. PASCAUD, *Biochemical problems of lipids* (Butterworths Scientific Publications), London, 1956, p. 263-266.
(5) A. CONTARDI et A. ERCOLI, *Biochem. Z.*, 261, 1933, p. 275.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'infection par* Staphylococcus pyogenes *var.* aureus *sur l'infection par* Trypanosoma congolense *Broden*, 1904 [1]. Note de M. **Guy Chauvier**, présentée par M. Gaston Ramon.

**L'inoculation de Staphylocoques dorés à des souris simultanément infectées de Trypanosomes favorise la destruction des parasites par phagocytose et ralentit considérablement l'évolution de la trypanosomose.**

L'influence d'une infection d'origine bactérienne sur l'évolution de la trypanosomose a été étudiée dès les premières années de ce siècle par divers chercheurs [2], [3], [4], [5], [6]. Quelques-uns ont signalé des faits plaidant en faveur de l'existence d'un antagonisme entre les deux types d'infection [2], [4], [6]. D'autres n'ont rien remarqué de semblable [3] ou bien ont au contraire observé une exacerbation de la trypanosomose chez l'hôte qui subissait en même temps l'agression bactérienne [5]. Il semble bien, d'autre part, que le mécanisme par lequel l'infection bactérienne peut gêner l'évolution de la trypanosomose n'a pas encore été élucidé. C'est pour cette raison qu'il nous a paru utile de relater les observations que nous avons pu faire au cours d'infections mixtes de la souris blanche par *Staphylococcus pyogenes* var. *aureus* et *Trypanosoma congolense* [7].

Une souris blanche, inoculée de *T. congolense* virulents et qui présentait en même temps un petit abcès staphylococcique à la face inférieure du cou a survécu 60 jours après le début de la parasitémie, alors que le temps moyen de survie de souris saines subissant l'inoculation de cette souche de Trypanosomes est de 8 jours. D'autre part, pendant tout le cours de la maladie, il nous a été possible de voir que de nombreux leucocytes de cette souris commençaient la phagocytose d'un ou plusieurs Trypanosomes à la fois.

Ces faits nous ont incité à tenter de reproduire expérimentalement cet apparent antagonisme entre le Staphylocoque et le Trypanosome et à vérifier qu'il pouvait aboutir à une prolongation de la survie des souris trypanosomées. Nos premiers essais ont consisté à inoculer à six groupes de trois à six souris, d'une part des Staphylocoques, d'autre part des Trypanosomes, le même jour, en variant la voie d'introduction (sous-cutanée ou intrapéritonéale) de chaque inoculum, ainsi que son origine. Nous avons, en effet, utilisé soit des Staphylocoques provenant directement du pus de l'abcès de la première souris, soit des cultures de ces germes sur gélose nutritive; de même, nous avons eu recours, d'une part, à la souche originelle de *T. congolense* entretenue sur souris, d'autre part, à celle qu'hébergeait la souris atteinte de l'abcès, ou encore à la souche originelle, passée sur rat et conservée à la température de l'azote liquide.

Très résumés, les résultats de ces essais sont les suivants : sur un total de 24 souris infectées simultanément de Trypanosomes et de Staphylocoques, cinq ont survécu plus de 60 jours après les inoculations et sont dans un état d'embompoint remarquable, bien qu'elles présentent encore, en nombre variable, des Trypanosomes dans le sang; cinq autres souris ont survécu de 30 à 60 jours; six sont mortes entre le 15e et le 30e jour après les inoculations, tandis que les huit dernières ont succombé avant le 15e jour. Au contraire, sur 17 souris témoins, 13 ont survécu moins de 15 jours et les quatre autres 16 jours.

Dans tous les cas d'infection mixte par Staphylocoques et Trypanosomes, nous avons pu observer les mêmes phénomènes de phagocytose des Flagellés par les leucocytes que nous avions déjà notés chez la première souris.

Les souris survivantes restent pour l'instant atteintes de trypanosomose chronique, mais celle-ci évolue « à bas bruit » sans perturbation notable de l'équilibre organique. Les accès parasitaires tendent à s'espacer et à devenir moins intenses. A chaque fois que les parasites manifestent quelque velleité de reprendre l'offensive en se multipliant trop activement, on observe le même type de riposte, par phagocytose, de la part de l'organisme menacé et assez rapidement, le nombre de trypanosomes dans le sang circulant se remet à décroître.

Il nous semble donc possible d'affirmer que chez les souris blanches infectées de Staphylocoques, *Trypanosoma congolense* devient plus aisément phagocytable et que, dans les deux tiers des cas environ, l'infection staphylococcique empêche la trypanosomose d'évoluer de façon aiguë.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 14.218, déposé le 26 juin 1961, ouvert à la demande de l'auteur le 29 janvier 1962.

(2) NISSLE, *Hyg. Rundschau*, 14, 1904, p. 1039.

(3) THOMAS et BREINL, *Liverpool School of Trop. Med., Mem.*, 1905, p. 1.

(4) ALLAIN et TRAUTMANN, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 3, 1910, p. 25.

(5) RODET, RUBINSTEIN et BADER, *Bull. Soc. Path. exot.*, 3, 1910, p. 83.

(6) ZAVAGLI, *C. R. Soc. Biol.*, 90, 1928, p. 307-309 et 310-312.

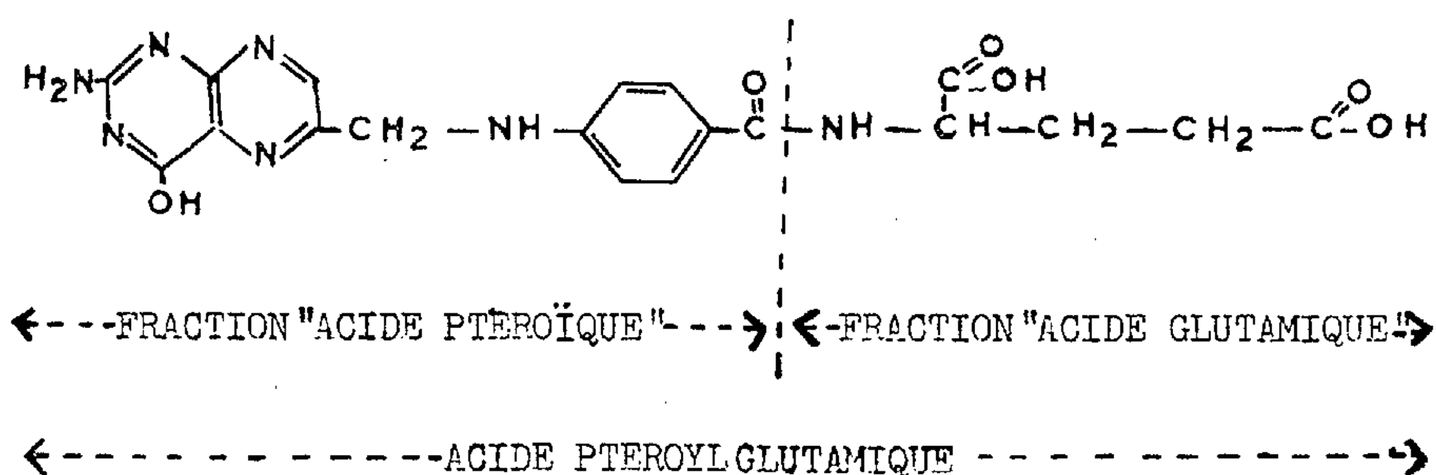
(7) Souche de l'Institut Pasteur de Paris.

(*Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire des Pays Tropicaux.*)

CANCÉROLOGIE. — *Affinité de l'acide folique pour le nickel et cancers du nickel.* Note (*) de Mme **Simone Hatem-Champy** ([1]), transmise par M. Christian Champy.

La sensibilité de l'azote basique cyclique aux substances cancérigènes et le retentissement de cette sensibilité sur la croissance neurohormonale ainsi que sur divers agents de la respiration tissulaire ressort de travaux divers ([2]).

L'acide folique ou acide ptéroylglutamique, $C_{19}H_{19}O_6N_7$ (Ac. F.) est intéressant à un double point de vue. Agent de la respiration tissulaire, il appartient à la chaîne qui conduit à la synthèse de l'hémoglobine ([3]); de plus, il renferme une fraction « acide ptéroïque » ([4]) qui présente des azotes basiques cycliques :




L'étude du nickel, élément cancérigène, en présence de la fraction « acide ptéroïque » de l'acide folique s'impose.

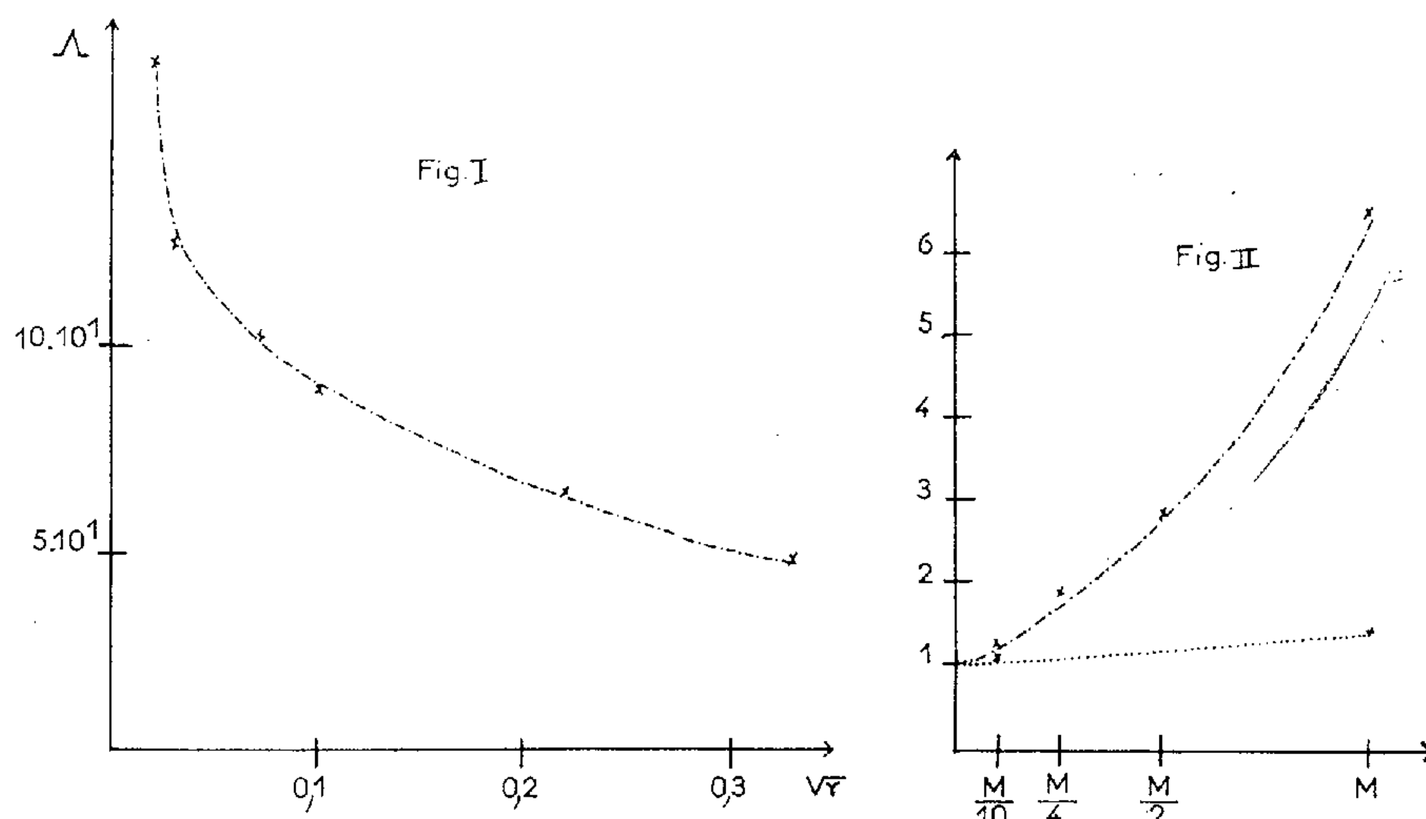



Fig. I. — Variation de la conductivité équivalente Λ du système Ac. F., 2 Hi en fonction de la racine carrée de sa concentration γ. Température : 20°.

Fig. II. — Viscosités relatives à l'eau des systèmes : —·—·—· Ac. F., 2 Hi; ····· histamine; tracées en fonction de la concentration de Hi. Température : 17°4.

La fraction « acide glutamique » de l'acide folique a donc été bloquée et le composé ainsi formé mis, en phase aqueuse, au contact de l'hydroxyde

de nickel insoluble. La présente Note révèle la complexion du nickel dans ces conditions.

L'étude en phase aqueuse comporte deux opérations : 1° blocage de la fraction « acide glutamique »; 2° mise en évidence du complexe nickel-fraction « acide ptéroïque ».

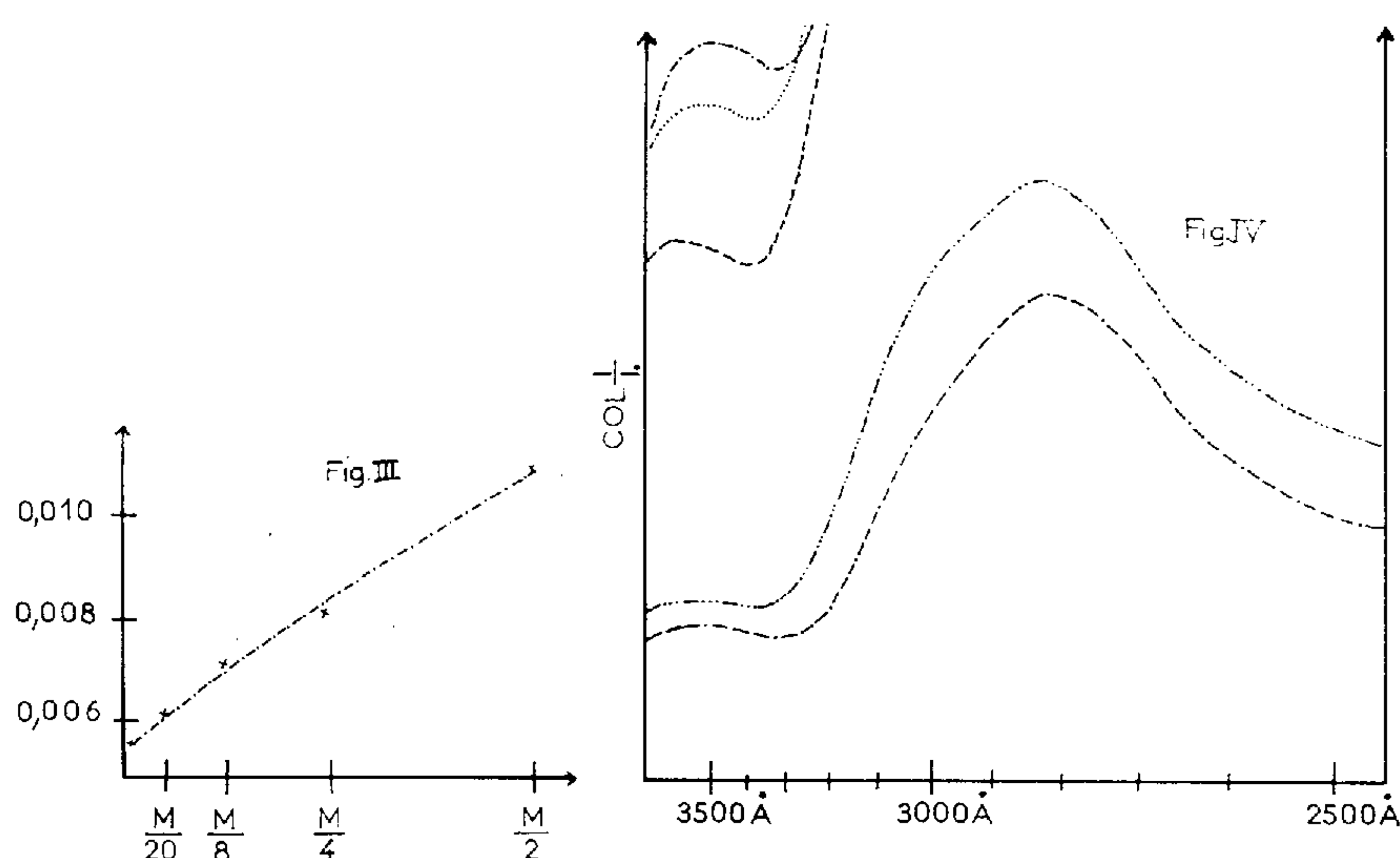


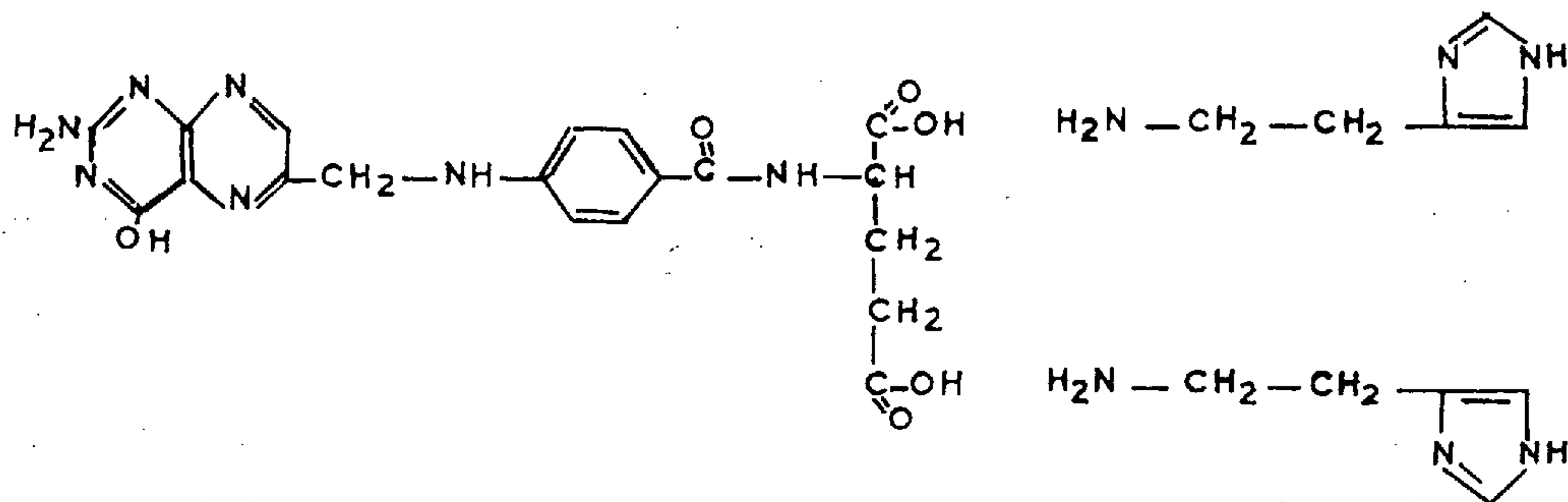

Fig. III. — Mesure de la dispersion $N_F - N_C$ du système Ac. F., 2 Hi en fonction de sa concentration. Variation de l'indice entre les deux longueurs d'onde des raies C et F de l'hydrogène. Température : 22°.

Fig. IV. — Densité optique du système Ac. F., 2 Hi; observée par rapport à l'eau.

—·—·—·—·—· Ac. F. M/200, Hi M/100; épaisseur traversée : 0,05 cm;
·················· Ac. F. M/20, Hi M/10; épaisseur traversée : 0,005 cm;
— — — — — — Ac. F. M/10, Hi M/5; épaisseur traversée : 0,002 cm;
—··—··—··— Ac. F. M/20, Hi M/10; épaisseur traversée : 0,001 cm;
— — —·— — —· Ac. F. M/1000, Hi M/500; épaisseur traversée : 0,05 cm.

On observe un déplacement du maximum dans la région de 3 500 Å lorsque la dilution augmente.

1. *Blocage de la fraction « acide glutamique »*. — Il a été réalisé au moyen de l'histamine (Hi) à raison de deux molécules d'histamine pour une molécule d'acide folique. Les deux groupements COOH de l'acide folique sont vraisemblablement salifiés chacun par une fraction $NH_2$ de l'histamine. Le composé formé présente le groupement « acide ptéroïque » de l'acide folique et deux noyaux imidazole d'histamine libres :



Ce composé a fait l'objet d'une étude physicochimique illustrée par les figures I, II, III et IV.

2. *Mise en évidence du complexe.* — L'hydroxyde de nickel a été mis en présence du système Ac.F.-2Hi. Le même contact établi avec des systèmes divers (tableau) permet une étude comparative où la part du pH est déterminée car on sait que la solubilisation de l'hydroxyde de nickel commence à se produire dans l'eau lorsque le pH s'abaisse au-dessous de 7,2.

L'examen spectral confirmé par le dosage gravimétrique révèle la complexion de l'Ac. F. (fraction « acide ptéroïque ») au nickel.

| MILIEUX | Ac.F, Hi | Hi | Ac.F, NaOH | NaOH | $(COOH)_2$, NaOH | $(COOH)_2$, NaOH |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MOLARITÉS | $\frac{1}{40}$ $\frac{1}{20}$ | $\frac{1}{20}$ | $\frac{1}{40}$ $\frac{1}{20}$ | $\frac{1}{20}$ | $\frac{1}{40}$ $\frac{1}{20}$ | $\frac{1}{41,3}$ $\frac{1}{20}$ |
| pH | 7,6 | >10 | 7,6 | >10 | 6,7 | 7,6 |
| mg.Ni | 1,4 | 0,7 | 0,3 | 0 | 0,02 | 0 |

Poids de nickel solubilisé dans 1 ml des différents milieux laissés au contact de l'hydroxyde de nickel pendant trois semaines.

L'hydroxyde apparaît dans la phase aqueuse à pH > 7,2 en présence d'acide folique (fraction « acide ptéroïque ») et le taux sensible lorsque l'acide folique est neutralisé par la soude s'élève lorsque cette neutralisation s'opère par Hi.

S'il n'est pas certain que la seule fonction azote basique cyclique ait joué dans la réaction provoquée par le nickel, le processus qui conduit à la synthèse de l'hémoglobine n'en paraît pas moins, une fois encore, perturbé par un élément cancérigène.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Monique Weil.

(2) S. Hatem, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2958.

(3) H. Benard, A. Gajdos et M. Tissier, *Hémoglobine et pigments apparentés*, Masson, Paris, 1949, p. 14.

(4) Y. Raoul, *Produits Pharmaceutiques*, 7, n° 7, juillet 1952, p. 449.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1961.

(*Suite.*)

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. LXXXVIII. *L'action antimitotique et caryoclasique de substances chimiques*, par Raoul-Michel May. Montpellier 17-21 mai 1959. XCVII. *Méthodes de la cartographie de la végétation.* Toulouse, 16-21 mai 1960. Paris, Éditions du C. N. R. S., 1960 et 1961; 1 fasc. 23,5 cm et 1 vol. 24,5 cm.

La semaine des hôpitaux, nº 48/7, 1960 : *L'induction de formations pathogènes dans la cornée de la souris. Ses rapports avec une action caryoclasique d'origine tissulaire*, par Raoul-Michel May; 1 fasc. 27 cm.

Ciba foundation Study Group nº 11. *The mecanism of action of Water- soluble Vitamins.* London, J. and A. Churchill, 1961; 1 vol. 19 cm.

Académie des sciences de Biélorussie. Institut d'énergétique. *Tablitsy integral' nykh funktsiĭ ochibok i polinomov Ermita* (Tables des fonctions intégrales d'erreurs et des polynomes d'Hermite), par O. S. Berljand, R. I. Gavrilova, A. P. Prudnikov. Minsk, Éditions de l'Académie des sciences de Biélorussie, 1961; 1 vol. 26,5 cm.

Id. *Teoretitcheskie osnovy stroitel' noï teplofizuki* (Bases théoriques de la physique, de la chaleur appliquée à la construction), par Aleksei Vasilevitch Lykov. Minsk 1961, 22,5 cm.

Institut des sciences géologiques de l'Académie des sciences de Biélorussie. *Fatsii territorii Belorussii v paleoze i rannem mezozoe* (Faciès des territoires de la Biélorussie dans le paléozoïque et le mésozoïque ancien), par Vasilii Kouz'mitch Goloultsov, Aleksandr Semenovitch Makhnatch. Minsk, 1961; 1 vol. 26,5 cm.

Id. *Materials on the Anthropogen of Byelorussia* for the VI Congress of Inqua in Warszawa, 1961. Edited bt K. I. Lukashev, M. M. Tsarenko, L. N. Voznjachuk. Minsk, 1961; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Peski B. S. S. R. i ikh promychlennoe ispol'zovanie* (Sables de Biélorussie et leur utilisation industrielle), par Zalman Abramovitch Gorelik, Edit Donal'dovna Michagova, Ernst Arkadevitch Levkov. Minsk, Éditions de l'Académie des sciences de Biélorussie, 1961; 1 vol. 23 cm.

Committee of Inqua for genesis and Lithology of quaternary deposits. *Materials of genesis and lithology of quaternary deposits.* To the VI Congress of Inqua, Warsaw, 1961. Minsk, The publisher the Academy of sciences of B. S. S. R., 1961; 1 vol. 23cm (en langue russe).

(*A suivre.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 12 FÉVRIER 1962

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

---

### DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Vendresse, Ardennes, le 5 février 1962, de M. **Pol Bouin**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Emmamuel Fauré-Fremiet.**

### CORRESPONDANCE.

M. **Maurice Fontaine** donne lecture d'une lettre qu'il a reçue de M. **Bernardo Houssay**, Associé étranger, qui exprime son admiration pour l'œuvre scientifique de **Paul Portier** et ses sentiments de condoléances à l'occasion de la mort de celui-ci.

L'Académie est informée du 16e **Annual Symposium on fundamental Cancer research**, qui se tiendra à Houston, Texas, du 1er au 3 mars 1962, sous les auspices de l'« University of Texas, M. D. Anderson Hospital and tumor Institute ».

M. **Jean Lombard**, Secrétaire général du **Comité national français de géologie** adresse un *Rapport sur l'activité de ce Comité pendant l'année* 1961.

### OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Maurice Collignon**, le fascicule XXXI des *Annales géologiques de Madagascar* contenant son mémoire intitulé : *Ammonites néocrétacées du Menabe (Madagascar).* VII. *Les Desmoceratidæ;*

— par Sir **Gavin de Beer** : *The Wilkins lecture. The origine of Darwin's ideas on evolution and natural selection;*

— par M. **J. Arvid Heldvall**, une collection de tirages à part de ses travaux de chimie.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Émile Roubaud** : Faune tropicale (ancienne Faune de l'Union française). XVII. *Oiseaux de l'Afrique tropicale* (deuxième partie), par M. Georges Bouet;

— par M. **Emmanuel Fauré-Fremiet** : *Un important centenaire. Remy, Géhin, Haxo, Coste et l'Établissement domanial de pisciculture d'Huningue* (1843-1853-1953), par Paul Vivier.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Monographies de Chimie physique. *Spectroscopie infrarouge. I. Vibrations moléculaires*, par M. Pierre Barchewitz. Préface de Mlle Yvette Cauchois.

2° Savants du monde entier. *René Leriche ou l'humanisme en chirurgie.* Présentation par Robert Clarke. Choix de textes, bibliographie, portraits, fac-similés.

3° Ministère de l'Industrie. Recherche technique. *La recherche industrielle en France. Documentation sur les Organismes de recherches publics et professionnels*. 1960-1961.

4° *Choix de techniques de biochimie clinique*, par Guy Devaux. Préface de M. Pierre Mesnard.

5° Inter-american nuclear energy commission and Brazilian nuclear energy commission. Industrial applications of nuclear energy. 3*rd Inter-american Symposium on the peaceful application of nuclear energy,* Rio de Janeiro, 1960.

6° *De nomadiserande samernas barn. Tillväxt, utveckling och hälsotillstand* av Tore Mellbin (Thèse, Uppsala).

7° Hellmut Winkler. *Astronomie für Briefmarkensammler.*

Il signale également un fascicule multicopié :

*Theses and publications of the School of mineral sciences, Stanford University.* 1951 to 1961, *inclusive.*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur les systèmes diophantiens linéaires, qui dépendent linéairement d'un paramètre* [1]. Note [*] de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Si le système est significatif, le nombre $N_n$ de ses solutions vérifie, *à partir d'un certain rang*, une relation de récurrence linéaire et $N_n$ est donc un polynome mixte du paramètre $n$ (conjecture). Dans beaucoup de cas on sait déterminer effectivement cette fonction.

*Définitions.* — Soit $S_n$ un système d'équations et d'inéquations linéaires, ces dernières pouvant être strictes ou larges, et $n$ leur paramètre entier positif. Quand $n$ prend de grandes valeurs, le nombre de solutions entières est, soit indépendant de $n$ (souvent il est nul), soit infini, soit une fonction de $n$. Dans ce dernier cas on dit que *le système est significatif.* On appelle *inconnues principales,* celles dont le coefficient renferme $n$ dans l'une au moins des relations $S_n$.

*Remarques.* — 1° Si aucune inconnue n'est principale et que $n$ figure dans toutes les inéquations, $S_n$ est homothétique bordé [38]. En remplaçant dans toute inéquation son terme constant $an + b$ par $an$, on forme $S'_n$. *$S_n$ est significatif si et seulement si $S'_1$ définit l'intérieur d'un polyèdre, plus des régions frontières si des inéquations sont larges.*

*Si certaines inéquations sont indépendantes de $n$, $S_n$ est encore homothétique bordé :* on considère le terme constant $b$ d'une telle inéquation comme $On+b$, et l'on remplace donc $b$ par O quand on passe de $S_n$ à $S'_n$.

2° Quand il y a des inconnues principales, pour voir si $S_n$ est significatif, on observe que $n\,(aX + bY + \ldots + cZ + d) > a'X + b'Y + \ldots + c'Z + d'$ conduit à $aX + bY + \ldots + cZ + d > 0$, si $n \to \infty$.

Pour le calcul de $N_n$ on distingue trois cas :

1° *Aucune inconnue n'est principale :* Système homothétique bordé, dont on sait calculer $N_n$.

*Ex.* 1 :

$$4X + 3Y > 4, \quad 4X - Y > 4, \quad 2X + 5Y > 1, \quad 5X - 3Y > 2,$$
$$4X + 9Y < 38n - \sqrt{3}, \quad 2X < 10n - 1, \quad 4X - 15Y < 25n + \sqrt{2}.$$

Supprimons dans les deuxièmes membres les constantes indépendantes de $n$ et mettons $n = 1$ : les inéquations définissent l'intérieur du pentagone (0, 0) (2, 10/3) (5, 2) (5, — 1/3) (5/2, — 1) [2], dont le produit caractéristique est $\pi = (1 - t)(1 - t^2)(1 - t^3) = 1 - t - t^2 + t^4 + t^5 - t^6$. D'où

$$N_n - N_{n-1} - N_{n-2} + N_{n-4} + N_{n-5} - N_{n-6} = 0 \qquad (n \geq 1).$$

2° *Certaines des inconnues, mais pas toutes, sont principales.* — On peut alors souvent décomposer $S_n$ en un nombre fini de systèmes homothétiques bordés.

*Ex.* 2 :

$$4X + 2Y + (2n - 3)Z + (3n + 3)T < 9n + 1, \qquad X, Y, Z, T > 0.$$

L'inéquation $n(9 - 2Z - 3T) > 4X + 2Y - 3Z + 3T - 1$ n'admet de solution positive pour $n$ grand, que si $9 - 3Z - 3T \geqq 0$. On voit que pour $n \geqq 3$, les seuls couples (Z, T) possibles sont (1, 1), (2, 1), (3, 1) et (1, 2). $S_n$ se décompose donc en quatre systèmes homothétiques bordés

$$(1)\ \begin{cases} 4X + 2Y < 4n + 1 \\ X, Y > 0 \end{cases} \qquad (2)\ \begin{cases} 4X + 2Y < 2n + 4 \\ X, Y > 0 \end{cases}$$

$$(3)\ \begin{cases} 4X + 2Y < n - 2 \\ X, Y > 0 \end{cases} \qquad (4)\ \begin{cases} 4X + 2Y < 7 \\ X, Y > 0. \end{cases}$$

Le produit caractéristique ne change pas, si l'on supprime les constantes $+1$, $+4$, $-2$ dans les seconds membres ([38], th. 1). Il est donc $\pi = (1 - t)(1 - t^2)(1 - t^4) = 1 - t - t^2 + t^3 - t^4 + t^5 + t^6 - t^7$ (*voir* [37], exemple). D'où

$$N_n - N_{n-1} - N_{n-2} + N_{n-3} - N_{n-4} + N_{n-5} + N_{n-6} - N_{n-7} = 0.$$

(3) ne limite une région que si $n \geqq 3$. Pour $n$ de 3 à 9, on compte $i_n = 9, 17, 27, 40, 54, 73, 94$. Donc

$$f(t) = \pi(t)[a + bt + ct^2 + 9t^3 + 17t^4 + 27t^5 + 40t^6 + 54t^7 + 73t^8 + 94t^9 + \ldots] = 3 - t + 5t^3 + 2t^4 + 7t^5 + 5t^6.$$

En décomposant $f(t)/\pi(t) = \sum N_n t^n$ en éléments simples, on trouve

$$N_n = \frac{1}{16}[21n^2 + 35 + 15\varepsilon_2] - \frac{1}{8}\left[(13 + \varepsilon_2)n + \cos\frac{n\pi}{2} - \sin\frac{n\pi}{2}\right] \qquad (n \geqq 3)\ (^3).$$

*Ex.* 3 :

$$nX + Y < 4n + 3, \qquad X > 1, \qquad Y > 2.$$

$n(4 - X) > Y - 3$ montre que les seules valeurs possibles pour X sont 1, 2, 3; d'où $\underline{N_n = 3n}$ $(n \geqq 1)$.

3° *Toutes les inconnues sont principales.* — Montrons sur des exemples à deux inconnues comment on peut en général calculer $N_n$.

*Ex.* 4 :

$$X - 4Y < 2, \qquad X + Y < 2n, \qquad (2n - 1)X - (3n + 1)Y > n - 3.$$

Ce triangle a un côté $f$ fixe, le second $d$ est de direction fixe, le troisième $l$ tourne autour du point fixe I (2, 1) et tend vers la droite L $(2X - 3Y = 1)$ quand $n \to \infty$. Si $n$ est suffisamment grand, il passe entre A$(l, d)$ et I un nombre constant de droites réticulaires parallèles à L, car le lieu de A est une hyperbole, dont une asymptote a la direction de L. On trouve que

pour $n \geq 1$, il n'en passe qu'une ($2X - 3Y = 2$), qui coupe $l$ en M et $d$ en N. Soit $i'$ le nombre de points entiers intérieurs à MN, M inclus. Pour $n \geq 3$ aucun point entier n'est intérieur au triangle $lf$L, ou situé sur son côté de support L : $i_{lfd} = i_{Lfd} - i'$. Le triangle L$fd$ et le segment MN sont homothétiques bordés et ont pour produits caractéristiques $\pi_1 = (1-t)(1-t^5)^2$ et $\pi_2 = (1-t)(1-t^5)$. Donc $\pi = (1-t)(1-t^5)^2 = 1 - t - 2t^5 + 2t^6 + t^{10} - t^{11}$ et

$$N_n - N_{n-1} - 2N_{n-5} + 2N_{n-6} + N_{n-10} - N_{n-11} = 0 \qquad (n \geq 3) \quad (4).$$

*Ex.* 5 :

$$-(2n-1)X + 3nY < 10n, \qquad 2nX - (3n-1)Y < 6n, \qquad X > 0, \qquad Y > 0.$$

C'est un quadrilatère A (0, 10/3) O (0, 0) B (3, 0) M. M décrit une hyperbole dont $a$ ($2X - 3Y = -0, 4$) est une asymptote. La parallèle à $a$ par A coupe OX en C. $i_{AOBM}$ et $i_{ACBM}$ ont le même produit caractéristique $\pi$ car ils diffèrent d'une constante. Pour $n \geq 1$, il passe neuf droites réticulaires parallèles à $a$ entre M et C et six entre M et B. Pour les premières les segments découpés par le triangle MBC ont pour produit caractéristique $\pi_1 = (1-t)(1-t^3)$, pour les secondes $\pi_2 = (1-t)(1-t^2)$. On le voit en transportant chaque segment sur $2X - 3Y = 0$ (où il sera homothétique bordé) par une translation entière qui ne modifie son $i$. Donc $\pi = (1-t^2)(1-t^3) = 1 - t^2 - t^3 + t^5$ et

$$N_n - N_{n-2} - N_{n-3} + N_{n-5} = 0 \qquad (n \geq 1) \quad (5).$$

*Ex.* 6 : $X \leq n$, $0 < Y \leq nX$. La droite pivotante $l$ ($Y = nX$) tend vers une parallèle à la droite $d$ de direction fixe ($X = n$). Le point ($l$, $d$) décrit une parabole. $N_n = n\sum_1^n t = n^2(n+1)/2$ et $(1 - N)^{(4)} = 0$.

*Remarque.* — Les produits caractéristiques des exemples 5, 4, 6 montrent que *pour un système à deux inconnues, le polynome mixte* $N_n$ *peut être de degré* 1, 2 *ou* 3.

THÉORÈME (conjecture). — *Pour tout système diophantien linéaire significatif, qui dépend linéairement d'un paramètre n, le nombre de solutions* $N_n$ *vérifie, à partir d'un certain rang, une relation de récurrence linéaire.*

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) Suite des Notes [37], [38], *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 796 et 988.

(2) Les deux premières inéquations n'interviennent pas pour ce pentagone (elles découpent dans l'angle $5X - 3Y - 2 > 0$, $2X + 5Y - 1 > 0$ une région fixe, qui n'apporte à $i_n$ qu'une constante).

(3) Cette formule donnerait $N_2 = 5$ au lieu de 4 et $N_1 = 2$ alors que $N_1$ est infini. Par récurrence comme par décompte, on trouve $N_{10} = 117$, $N_{11} = 143$.

(4) Pour $n$ de 3 à 13, N = 3, 6, 9, 13, 17, 23, 30, 37, 45, 53, 63. Par récurrence comme par décompte $N_{14} = 74$, $N_{15} = 154$.

(5) Pour $n$ de 1 à 5, N = 18, 45, 69, 96, 120. Par récurrence comme par décompte $N_6 = 147$, $N_7 = 171$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les ensembles stationnaires de certaines classes de fonctions.* Note (*) de M. **Solomon Marcus**, présentée par M. Paul Montel.

On cherche, pour certaines classes de fonctions, des ensembles E tels que, si une fonction de la classe est constante sur E, alors elle est constante sur $(-\infty, \infty)$.

Sauf mention contraire, toutes les fonctions considérées dans la suite seront des fonctions réelles définies sur $(-\infty, \infty)$.

Un ensemble $E \subset (-\infty, \infty)$ sera un *ensemble stationnaire* pour une certaine classe C de fonctions si $f \in C$ est constante sur $(-\infty, \infty)$ dès qu'elle est constante sur E [1]. Désignons par $\Phi(C)$ la famille des ensembles stationnaire pour C.

Lemme. — *Si* $C_1 \subset C_2$, *alors* $\Phi(C_2) \subset \Phi(C_1)$. (La démonstration est évidente.)

Désignons par $\Delta_1$ la classe des fonctions de la classification de Baire qui possèdent la propriété de Darboux.

Théorème 1. — *Soit* $E \subset (-\infty, \infty)$, *un ensemble qui rencontre tout ensemble parfait de* $(-\infty, \infty)$. *Alors*, E *est stationnaire pour* $\Delta_1$.

*Démonstration.* — Soit $f \in \Delta_1$ telle qu'il existe un nombre réel $\lambda$ avec la propriété $f(x) = \lambda$ pour $x \in E$. Supposons, par réduction à l'absurde, qu'il y a un $\xi \in (-\infty, \infty)$ tel que $f(\xi) \neq \lambda$. D'après un théorème de I. D. Maximoff de [2], il y a un ensemble parfait P qui s'accumule en $\xi$ et tel que $f$ soit continue, en $\xi$, relativement à P. Soit $P_1, P_2, \ldots, P_n, \ldots$ une suite d'ensembles parfaits tels que

$$(1) \qquad P_n \subset P \cap \left(\xi - \frac{1}{n}, \xi + \frac{1}{n}\right) \quad \text{pour } n = 1, 2, \ldots.$$

L'existence des ensembles $P_n$ résulte de ce que chaque portion d'un ensemble parfait contient un ensemble parfait. En tenant compte de ce que E rencontre chaque ensemble parfait, on déduit, pour chaque $n$ entier positif, l'existence d'un point $x_n \in P_n \cap E$. Mais $f(x_n) = \lambda$ pour $n = 1, 2, \ldots$. D'autre part, de (1) on déduit que $x_n \in P$ pour $n = 1, 2, \ldots$ et $\lim_{n\to\infty} x_n = \xi$. De ce que $f$ est continue en $\xi$, relativement à P, il s'ensuit que $\lim_{n\to\infty} f(x_n) = f(\xi) = \lambda$. On obtient ainsi une contradiction et le théorème est démontré.

Dans [1] on a démontré que, pour la classe $\Delta$ des fonctions jouissant de la propriété de Darboux, on a $\Phi(\Delta) =$ la famille des ensembles réels dont le complémentaire a une puissance inférieure à celle du continu. Mais on a $\Delta_1 \subset \Delta$, donc, en vertu du lemme ci-dessus, on a

$$(2) \qquad \Phi(\Delta) \subset \Phi(\Delta_1).$$

D'ailleurs, l'inclusion (2) résulte aussi du théorème 1, car si le complémentaire d'un ensemble réel a une puissance inférieure à celle du continu, alors cet ensemble rencontre chaque ensemble parfait de $(-\infty, \infty)$. On a aussi le

THÉORÈME 2. — *L'ensemble* $\Phi(\Delta_1) - \Phi(\Delta)$ *n'est pas vide.*

*Démonstration.* — Soit $\Omega$ le plus petit ordinal qui correspond à la puissance du continu. Rangeons tous les ensembles parfaits de $(-\infty, \infty)$ dans une suite du type $\Omega : P_1, P_2, \ldots, P_\alpha, \ldots$. Définissons, par induction transfinie, deux suites

$$x_1, \quad x_2, \quad \ldots, \quad x_\alpha, \quad \ldots, \tag{3}$$

$$y_1, \quad y_2, \quad \ldots, \quad y_\alpha, \quad \ldots, \tag{4}$$

telles que $x_\alpha \in P_\alpha$, $y_\alpha \in P_\alpha$, $x_\alpha \neq y_\beta$ pour $\beta \leq \alpha$, $x_\alpha \neq x_\beta$ pour $\beta < \alpha$, $y_\alpha \neq x_\beta$ pour $\beta \leq \alpha$ et $y_\alpha \neq y_\beta$ pour $\beta < \alpha$. Désignons par A l'ensemble des termes de (3) et par B l'ensemble des termes de (4). On a $A \cap B = 0$. A rencontre tout ensemble parfait de $(-\infty, \infty)$, donc, en vertu du théorème 1, $A \in \Phi(\Delta_1)$. Le complémentaire de A contient l'ensemble B, donc a la puissance du continu. Il s'ensuit que $A \notin \Phi(\Delta)$.

*Remarque.* — La démonstration du théorème 2 conduit aussi au résultat suivant : *Il existe un ensemble qui appartient à* $\Phi(\Delta_1)$ *et dont le complémentaire appartient aussi à* $\Phi(\Delta_1)$. Ce résultat peut être obtenu aussi en utilisant un théorème de [2].

Désignons par $\Delta_m$ la classe des fonctions mesurables qui possèdent la propriété de Darboux.

THÉORÈME 3. — *Si* $E \in \Phi(\Delta_m)$, *alors* E *rencontre tout ensemble parfait.*

*Démonstration.* — Supposons, par réduction à l'absurde, qu'il existe un ensemble parfait P tel que $E \cap P = 0$. P contient un ensemble parfait $\Pi^*$ de mesure nulle. Les points de première espèce de $\Pi^*$ (c'est-à-dire les points d'accumulation unilatérale pour $\Pi^*$) forment un ensemble dénombrable A. Posons $\Pi = \Pi^* - A$. Formons une suite $\Pi_1, \Pi_2, \ldots, \Pi_n, \ldots$ dont les termes sont les portions de $\Pi$ ayant des extrémités rationnelles. Soit $\Omega$ le plus petit ordinal qui correspond à la puissance du continu. Chaque $\Pi_n$ contient une infinité de puissance du continu d'ensembles parfaits disjoints [3] qui peuvent être rangés dans une suite du type $\Omega$ : $\Pi_n^1, \Pi_n^2, \ldots, \Pi_n^\alpha, \ldots$ $(1 \leq \alpha < \Omega)$. Par induction transfinie, on peut définir, pour chaque $\alpha < \Omega$, les éléments $x_n^\alpha \in \Pi_n^\alpha$ $(n = 1, 2, \ldots)$ tels que $x_n^\alpha \neq x_m^\beta$ pour $\beta \leq \alpha$ et $m \neq n$ et $x_n^\alpha \neq x_n^\beta$ pour $\beta < \alpha$.

Rangeons maintenant tous les nombres réels dans une suite du type $\Omega$ : $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_\alpha, \ldots$ et définissons une fonction $f$ de la manière suivante :

$$f(x) = \begin{cases} \xi_\alpha & \text{si } x = x_n^\alpha \qquad (n = 1, 2, \ldots), \\ 0 & \text{si } x \neq x_n^\alpha \qquad (1 \leq \alpha < \Omega;\ n = 1, 2, \ldots). \end{cases}$$

Il est aisé de voir que $f$ prend, sur chaque portion de $H$, toute valeur réelle, tandis que $f$ est nulle sur le complémentaire de $H$, donc aussi aux points de première espèce pour $H^*$. On en déduit que $f$ jouit de la propriété de Darboux. D'autre part, $f$ est mesurable, car $f$ est nulle presque partout. On arrive ainsi à une contradiction avec l'hypothèse $E \in \Phi(\Delta_m)$ et le théorème 3 est démontré.

*Remarque.* — La démonstration du théorème 3 conduit aussi au résultat suivant : *Si* E *est un ensemble stationnaire pour la classe* K *des fonctions continues presque partout et jouissant de la propriété de Darboux, alors* E *rencontre tout ensemble parfait.*

Désignons par $\mathcal{F}$ la famille des ensembles de $(-\infty, \infty)$ qui rencontrent tout ensemble parfait de $(-\infty, \infty)$. Les théorèmes 1 et 3 ci-dessus sont synthétisés par les relations

$$(5) \qquad \Phi(\Delta_m) \subset \mathcal{F} \subset \Phi(\Delta_1), \qquad \Phi(K) \subset \mathcal{F}.$$

*Problème.* — Établir pour chaque inclusion de (5) si elle est stricte ou non.

Voici encore deux théorèmes, dont la démonstration est laissée au lecteur.

THÉORÈME 4. — *Soit* $M_1$ *la classe des fonctions réelles, monotones sur l'intervalle ouvert* $(a, b)$, *fini ou infini.* L'ensemble $E \subset (a, b)$ *est stationnaire pour* $M_1$ *si et seulement si* $a$ *et* $b$ *sont points d'accumulation pour* E.

THÉORÈME 5. — *Soit* M *la classe des fonctions réelles, monotones sur l'intervalle compact* $[a, b]$. *L'ensemble* $E \subset [a, b]$ *est stationnaire pour* M *si et seulement si* $a \in E$ *et* $b \in E$.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) N. BOBOC et S. MARCUS, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, (3), 76, fasc. 2, 1959, p. 151-159.

(2) P. ERDÖS et S. MARCUS, *Acta Math. Acad. Sc. Hungaricæ*, 8, nos 3-4, 1957, p. 443-452.

(3) C. KURATOWSKI et W. SIERPINSKI, *Fundam. Math.*, 8, 1926, p. 193-200.

(4) I. MAXIMOFF, *Prace Mat.-Fiz.*, 43, 1936, p. 241-265.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la géométrie des courbes des variétés* $V^m$ *immergées dans les espaces de Riemann* $V^n$. Note (*) de M. **Radu Miron**, présentée par M. René Garnier.

On établit un système complet d'invariants pour une courbe C d'une variété $V^m$ immergée dans un espace de Riemann $V^n$.

La littérature concernant la théorie des courbes C d'une variété $V^m$ immergée dans un espace de Riemann $V^n$ est assez vaste. Tout de même, jusqu'à présent, un système complet d'invariants n'a pas encore été déterminé. Dans ce qui suit, nous allons établir un tel système et formuler un théorème fondamental. Les notations sont celles employées par M. J. Favard dans son livre [1].

Soit $V^m$ $(n > m > 1)$ une variété de $V^n$ de classe $\geqq n$ et C une courbe sur $V^m$ de classe $\geqq n$, sur laquelle $s$ est l'abscisse curviligne. Nous allons noter par $T^m(s)$, $T^\mu(s)$ $(\mu = n - m)$ les variétés linéaires tangentes, respectivement normales, de $V^m$ au point générique M $(s)$ de C.

Dans $V^n$, la ligne C possède un système complet d'invariants $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_{n-1}$ et un repère invariant $T(M;\ \bar{\xi}_1, \ldots, \bar{\xi}_n)$ qui vérifient les formules de Frenet :

$$(1)\qquad \frac{\delta\bar{\xi}_p}{ds} = -\rho_{p-1}\bar{\xi}_{p-1} + \rho_p\bar{\xi}_{p+1} \qquad \left(p = 1, 2, \ldots, n;\ \rho_0 = \rho_n = 0;\ \bar{\xi}_1 = \frac{dM}{ds}\right)$$

($\delta$ étant l'opérateur de différentiation covariante dans $V^n$).

Les invariants de la courbe C de $V^m \subset V^n$ s'établissent de la manière suivante :

Le vecteur $\delta\bar{\xi}_1/ds$ est associé géométriquement à C en M $(s)$, de même que le verseur $\bar{\xi}_1(s)$. Le vecteur $\delta\bar{\xi}_1/ds$ peut être projeté orthogonalement sur les espaces $T^m(s)$, $T^\mu(s)$. On obtient une décomposition unique de la forme $\delta\bar{\xi}_1/ds = \rho_{1,g}\bar{\xi}_{2,g} + \rho_{11}\bar{\xi}_{1,e}$, où $\rho_{1,g} \geqq 0$ (si $m > 2$), $\rho_{11} \geqq 0$ (si $\mu > 1$), $\bar{\xi}_{2,g}$ étant le verseur dans $T^m$ et $\bar{\xi}_{1,e}$ le verseur dans $T^\mu$. Les verseurs $\bar{\xi}_{2,g}$, $\bar{\xi}_{1,e}$ sont associés d'une façon invariante à C, en plus $\bar{\xi}_{2,g}$ est orthogonal au verseur $\bar{\xi}_1$. Si $\rho_{1,g} \neq 0$ le même procédé peut être appliqué au vecteur $\delta\bar{\xi}_{2,g}/ds$. On peut écrire d'une seule manière $\delta\bar{\xi}_{2,g}/ds = \bar{a} + \bar{b}$ $(\bar{a} \in T^m,\ \bar{b} \in T^\mu)$. Mais le vecteur invariant $\bar{a}$ peut être décomposé d'une manière unique d'après $\bar{\xi}_1$, $\bar{\xi}_{2,g}$ et l'espace complémentaire, orthogonal en $T^m$, tandis que $\bar{b}$ peut être décomposé d'une manière unique d'après $\bar{\xi}_{1,e}$ et l'espace complémentaire, orthogonal en $T^\mu$. On obtient

$$\frac{\delta\bar{\xi}_{2,g}}{ds} = -\rho_{1,g}\bar{\xi}_{1,g} + \rho_{2,g}\bar{\xi}_{3,g} + \rho_{21}\bar{\xi}_{1,e} + \rho_{22}\bar{\xi}_{2,e},$$

ou $\rho_{2,g} \geq 0$ (si $m > 3$), $\rho_{22} \geq 0$ (si $\mu > 2$); $\bar{\xi}_{1,g}$, $\bar{\xi}_{2,g}$, $\bar{\xi}_{3,g}$ constitue une terne orthonormale dans $T^m$ et $\bar{\xi}_{1,e}$, $\bar{\xi}_{2,e}$ une paire orthonormale dans $T^\mu$.

Par induction, nous obtenons

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\delta\bar{\xi}_{a,g}}{ds} = -\rho_{a-1,g}\bar{\xi}_{a-1,g} + \rho_{a,g}\bar{\xi}_{a+1,g} + \sum_{\beta=1}^{\mu}\rho_{a\beta}\bar{\xi}_{\beta,e}, \\ \dfrac{\delta\bar{\xi}_{\alpha,e}}{ds} = -\sum_{b=1}^{m}\rho_{b\alpha}\bar{\xi}_{b,g} + \sum_{\beta=1}^{\mu}\rho_{\alpha\beta,e}\bar{\xi}_{\beta,e} \\ (a = 1, 2, \ldots, m;\ \alpha = 1, 2, \ldots, \mu;\ \bar{\xi}_{1,g} = \bar{\xi}_1), \end{cases}$$

ou

$$(3)\quad \text{si } \mu \leq m \begin{cases} \rho_{a,g} > 0 \quad (a = 1, 2, \ldots, m-2), \\ \rho_{0,g} = \rho_{m,g} = 0,\ \rho_{11} > 0, \ldots, \rho_{\mu-1,\mu-1} > 0,\ \rho_{a\beta} = 0 \quad (a < \beta), \\ \rho_{\alpha\beta,e} + \rho_{\beta\alpha,e} = 0, \end{cases}$$

$$(3')\quad \text{si } \mu > m \begin{cases} \rho_{a,g} > 0 \quad (a = 1, 2, \ldots, m-1), \\ \rho_{0,g} = \rho_{m,g} = 0,\ \rho_{11} > 0, \ldots, \rho_{m,m} > 0,\ \rho_{a\beta} = 0 \quad (a < \beta), \\ \rho_{\alpha\beta,e} + \rho_{\beta\alpha,e} = 0, \\ \rho_{p,m+p,e} > 0,\ \rho_{p,m+q,e} = 0 \quad (p = 1, 2, \ldots, \mu - m - 1;\ q > p), \end{cases}$$

et où le $n$-uple $(\bar{\xi}_{1,g}, \ldots, \bar{\xi}_{m,g}, \bar{\xi}_{1,e}, \ldots, \bar{\xi}_{\mu,e})$ est positivement orienté.

Les invariants $\rho_{a,g}$ $(1 \leq a \leq m-1)$ sont les courbures géodésiques de la courbe C de $V^m$ (²).

Donc nous avons le

THÉORÈME 1. — *En général, à une ligne* C *de* $V^m \subset V^n$ *on peut associer un système d'invariants* $\rho_{a,g}$, $\rho_{a\alpha}$, $\rho_{\alpha\beta,e}$ *et un repère* $T(M; \bar{\xi}_{1,g}, \ldots, \bar{\xi}_{m,g}, \bar{\xi}_{1,e}, \ldots, \bar{\xi}_{\mu,e})$ *orthonormal invariant liés par les relations* (2), (3) *ou bien* (2), (3').

Si nous considérons d'autres variétés $V'^m$, tangentes à $V^m$ le long de C, les invariants $\rho_{a,g}$, $\rho_{a\alpha}$ et $\rho_{\alpha\beta,e}$ restent les mêmes.

Nous avons aussi le théorème réciproque :

THÉORÈME 2. — *Soient* $\rho_{a,g}$, $\rho_{a\alpha}$, $\rho_{\alpha\beta,e}$ $(a = 1, 2, \ldots, m;\ \alpha, \beta = 1, 2, \ldots, \mu)$ *des fonctions continues de la variable* $s$, $s \in [s_1, s_2]$, *qui vérifient* (3) *ou* (3'), *et* $(\mathring{\bar{\xi}}_{1,g}, \ldots, \mathring{\bar{\xi}}_{m,g}, \mathring{\bar{\xi}}_{1,e}, \ldots, \mathring{\bar{\xi}}_{\mu,e})$ *un n-uple orthonormal positivement orienté. Dans ces conditions, il existe une seule courbe* C *et une seule famille d'espaces linéaires* $T^m(s)$ *définis sur* C, *de façon que* C *admette comme invariants les fonctions données, où* C *est considérée sur une variété quelconque* $V^m$ *de classe* $\geq n$ *passant par* C *et tangente à* $T^m(s)$, *et que pour* $s = s_0$, $s_0 \in (s_1, s_2)$, *les conditions* $M(s_0) = \mathring{M}$, $\bar{\xi}_{a,g}(s_0) = \mathring{\bar{\xi}}_{a,g}$ $(1 \leq a \leq m)$, $\bar{\xi}_{\alpha,e}(s_0) = \mathring{\bar{\xi}}_{\alpha,e}$ $(1 \leq \alpha \leq \mu)$ *soient vérifiés.*

La démonstration utilise les formules (2) et l'équation $dM/ds = \bar{\xi}_{1,g}$.

Sans nous arrêter sur les interprétations des invariants et des cas particuliers, nous établissons, comme application des équations (2), les formules de Meusnier et de Bonnet.

Évidemment, nous avons les relations

$$\bar{\xi}_p = \sum_{b=1}^{m} \cos\varphi_{pb}\bar{\xi}_{b,g} + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \cos\Phi_{p\alpha}\xi_{\alpha,e} \qquad (p = 1, 2, \ldots, n), \tag{4}$$

où la matrice $\|\cos\varphi_{p,b}\cos\Phi_{p\alpha}\|$ est orthogonale, à déterminant égal à $+1$. Du fait que le vecteur $\bar{\xi}_2$ appartient à l'espace linéaire $(\bar{\xi}_{2,g}, \bar{\xi}_{1,e})$, il résulte

$$\begin{cases} \cos\varphi_{1b} = 0, & \cos\Phi_{1\alpha} = 0 \qquad (b = 2, \ldots, m;\ \alpha = 1, 2, \ldots, \mu), \\ \cos\varphi_{2b} = 0, & \cos\Phi_{2\alpha} = 0 \qquad (b = 3, \ldots, m;\ \alpha = 2, \ldots, \mu). \end{cases} \tag{5}$$

En dérivant de manière covariante (4) et en tenant compte de (1) et (2) nous obtenons les formules cherchées :

$$\begin{cases} -\rho_{p-1}\cos\varphi_{p-1,b} + \rho_p\cos\varphi_{p-1,b} \\ \qquad = \dfrac{d\cos\varphi_{pb}}{ds} - \rho_{b,g}\cos\varphi_{p,b+1} + \rho_{b-1,g}\cos\varphi_{p,b-1} - \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{\mu}\rho_{b\alpha}\cos\Phi_{p\alpha}, \\ -\rho_{p-1}\cos\Phi_{p-1,\alpha} + \rho_p\cos\Phi_{p+1,\alpha} \\ \qquad = \dfrac{d\cos\Phi_{p\alpha}}{ds} + \displaystyle\sum_{b=1}^{m}\rho_{b\alpha}\cos\varphi_{pb} + \sum_{\beta=1}^{\mu}\rho_{\beta\alpha,e}\cos\Phi_{p\beta} \\ (p = 1, 2, \ldots, n;\ b = 1, 2, \ldots, m;\ \alpha = 1, 2, \ldots, \mu;\ \rho_0 = \rho_n = 0,\ \rho_{0,g} = \rho_{m,g} = 0). \end{cases} \tag{6}$$

Dans le cas $p = 1$, les formules (6) nous donnent

$$\rho_{1,g} = \rho_1\cos\varphi_{22}, \qquad \rho_{11} = \rho_1\cos\Phi_{21} \qquad (\cos^2\varphi_{22} + \cos^2\Phi_{21} = 1).$$

Les considérations qui précèdent peuvent être généralisées sans modifications, pour le cas où C est une ligne intégrale de classe $\geq n$ d'une variété non holonome $V_n^m$ de $V^n$.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) J. FAVARD, *Cours de géométrie différentielle locale*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

(2) DUCHEK-MAYER, *Lehrbuch der Differentialgeometrie*, Taubner, 1930.

(*Université de Jassy, Roumanie.*)

PROGRAMMES LINÉAIRES. — *Caractérisation des matrices totalement unimodulaires.* Note (*) de M. **Alain Ghouila-Houri**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur se propose de donner ici une condition nécessaire et suffisante pour qu'une matrice soit totalement unimodulaire. La plupart des conditions suffisantes connues sont des conséquences directes du théorème qui est donné ici.

Soit M une matrice formée de o, + 1 et — 1, de terme général $m^i_j$ ($i \in$ I, $j \in$ J) : I est l'ensemble des lignes, J l'ensemble des colonnes. A tout ensemble de lignes A, associons l'ensemble $\Delta$A des colonnes $j$ telles que le nombre des termes $m^i_j \neq 0$ avec $i \in$ A soit pair.

Théorème. — *Pour que* M *soit totalement unimodulaire, il faut et il suffit que, quel que soit* A *non vide inclus dans* I *avec* $|\Delta A| \geqq |A|$, *il existe deux ensembles* $A_1$, $A_2$ *disjoints, non tous deux vides, inclus dans* A *tels que*

$$j \in \Delta A \Rightarrow \sum_{i \in A_1} m^i_j = \sum_{i \in A_2} m^i_j.$$

1° *La condition est nécessaire.* — Supposons M totalement unimodulaire, et soit A non vide inclus dans I, avec $|\Delta A| \geqq |A|$. Quel que soit $B \subset \Delta A$ avec $|B| = |A|$, la sous-matrice carrée $M^A_B$ a un déterminant nul modulo 2 : M étant totalement unimodulaire, on a nécessairement

$$\text{dét}(M^A_B) = 0.$$

On voit que la sous-matrice $M^A_{\Delta A}$ est de rang inférieur à $|A|$. Il existe donc des nombres $\lambda_i$ ($i \in$ A) non tous nuls et (puisque M est totalement unimodulaire) égaux à o, — 1 ou + 1 tels que

$$j \in \Delta A \Rightarrow \sum_{i \in A} \lambda_i m^i_j = 0.$$

Si l'on appelle $A_1$ l'ensemble des $i \in$ A tels que $\lambda_i = +1$, et $A_2$ l'ensemble des $i \in$ A tels que $\lambda_i = -1$, on a bien la propriété annoncée.

2° *La condition est suffisante.* — Supposons que la propriété énoncée soit vraie, mais que M ne soit pas unimodulaire : nous allons aboutir à une absurdité.

Il existe un ensemble de ligne $I_0$ et un ensemble de colonnes $J_0$ avec $|I_0| = |J_0| \geqq 2$ tels que

$$\text{dét}(M^{I_0}_{J_0}) \neq 0, \quad +1 \quad \text{ou} \quad -1$$

et tels que toute sous-matrice carrée de $M^I_J$ ait son déterminant égal à o, + 1 ou — 1.

Soit $\varphi$ l'application de $\mathfrak{P}(I_0)$ dans $\mathfrak{P}(J_0)$ définie par

$$\varphi(A) = J_0 - \Delta A.$$

Définissons dans $\mathfrak{P}(I_0)$ et dans $\mathfrak{P}(J_0)$ une somme, notée $+$, définie par

$$A + B = (A \cup B) - (A \cap B).$$

Cette opération définit dans les deux ensembles de parties considérés une structure de groupe abélien dont l'élément neutre est l'ensemble vide. Il est facile de voir que $\varphi$ vérifie $\varphi(A + B) = \varphi(A) + \varphi(B)$, c'est-à-dire que $\varphi$ est linéaire.

Il nous faut maintenant distinguer deux cas :

*Premier cas : $\varphi$ n'est pas biunivoque.* — Il existe alors un ensemble A non vide inclus dans $I_0$ tel que $\varphi(A) = \emptyset$ : on a $\Delta A \supset J_0$. Dans ces conditions, il existe deux ensembles disjoints non tous deux vides $A_1$ et $A_2$, inclus dans A, tels que

$$j \in J_0 \Rightarrow \sum_{i \in A_1} m_j^i = \sum_{i \in A_2} m_j^i.$$

On a alors dét $(M_{J_0}^{I_0}) = 0$, ce qui est absurde.

*Deuxième cas : $\varphi$ est biunivoque.* — On peut alors trouver une colonne $j_0 \in J_0$ et un ensemble A non vide inclus dans $I_0$ et différent de $I_0$ tels que

$$\varphi(A) = \{j_0\}.$$

Il existe alors deux ensembles disjoints non tous deux vides inclus dans A, $A_1$ et $A_2$, tels que

$$j \in J_0 \quad \text{et} \quad j \neq j_0 \Rightarrow \sum_{i \in A_1} m_j^i = \sum_{i \in A_2} m_j^i.$$

Posons

$$\alpha = \sum_{i \in A_1} m_{j_0}^i - \sum_{i \in A_2} m_{j_0}^i.$$

1° *Si $\alpha$ est pair,* on a $\Delta(A_1 \cup A_2) \supset J_0$, ce qui est absurde.

2° *Si $\alpha$ est impair, mais différent de* $-1$ *ou de* $+1$, toute sous-matrice de la forme $M_B^A$ avec $j_0 \in B \subset J_0$ et $|B| = |A|$ a un déterminant multiple de $\alpha$, donc nécessairement nul. La sous-matrice $M_{J_0}^A$ est alors de rang inférieur à $|A|$, et l'on a donc dét $(M_{J_0}^{I_0}) = 0$, ce qui est absurde.

3° *Si* $|\alpha| = 1$, soit une ligne $i_0 \in A_1 \cup A_2$ : on a

$$|\text{dét}(M_{J_0}^{I_0})| = |\alpha| \, |\text{dét}(M_{J_0 - \{j_0\}}^{I_0 - \{i_0\}})| = 0 \quad \text{ou} \quad 1,$$

ce qui est encore absurde.

C. Q. F. D.

COROLLAIRE. — *Pour que* M *soit totalement unimodulaire, il faut et il suffit que, quel que soit* A *non vide inclus dans* I, *la matrice* $M_{\Delta A}^A$ *soit de rang inférieur à* $|A|$.

Un certain nombre de conditions suffisantes connues sont des conséquences directes du théorème démontré plus haut, en particulier le théorème de Heller-Tompkins [1]. Citons aussi comme conséquence :

*Soient* $x_1, x_2, \ldots, x_m$ *des points d'une droite,* $I_1, I_2, \ldots, I_n$ *des intervalles de cette même droite. Soit* M *la matrice de terme général* $m^i_j$ ($i = 1, 2, \ldots, m$; $j = 1, 2, \ldots, n$) *avec*

$$m^i_j = +1 \quad \text{si} \quad x_i \in I_j,$$
$$m^i_j = 0 \quad \text{si} \quad x_i \notin I_j.$$

*La matrice* M *est totalement unimodulaire.*

En effet, soit Λ un ensemble de lignes.

Numérotons les points $(x_i)_{i \in \Lambda}$ d'après leur position sur la droite, en allant de gauche à droite : soient $\Lambda_1$ l'ensemble des $i$ tel que $x_i$ est de rang pair, $\Lambda_2$ l'ensemble des $i$ tel que $x_i$ est de rang impair. Il est évident qu'on a

$$j \in \Delta\Lambda \quad \Rightarrow \quad \sum_{i \in \Lambda_1} m^i_j = \sum_{i \in \Lambda_2} m^i_j.$$

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) I. Heller et C. B. Tompkins, *Ann. Math. Studies*, n° 38, Princeton, 1956, p. 247.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale de l'amortissement d'un volume de liquide visqueux compris entre deux cylindres coaxiaux brusquement immobilisés.* Note (*) de MM. **René Causse, Jean Robert** et **Charles Vivés**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude expérimentale de l'amortissement d'un volume de liquide visqueux compris entre deux cylindres circulaires coaxiaux et verticaux, préalablement mis en rotation uniforme et brusquement immobilisés. Paramètres fondamentaux. Similitude et influence des conditions aux limites longitudinales.

La présente Note est relative à l'étude expérimentale de l'amortissement d'un volume de liquide visqueux à surface libre, compris entre les parois de deux cylindres circulaires coaxiaux, verticaux, solidaires l'un de l'autre. Ces derniers, mis en rotation uniforme de vitesse angulaire commune $\omega_0$, entraînent le liquide expérimenté. Le régime permanent étant établi, on arrête brusquement les cylindres et l'on étudie à partir de cet instant, pris pour origine des temps, l'amortissement du liquide consécutif à un tel arrêt.

Nous caractériserons cet amortissement par la valeur du temps T au bout duquel la vitesse angulaire $\omega$ d'une particule, évoluant sur une trajectoire de rayon R arbitrairement choisi, devient égale à une fraction donnée de $\omega_0$.

Un calcul d'analyse dimensionnelle donne immédiatement entre les grandeurs physiques ainsi définies une relation de la forme

$$\omega_0 \mathrm{T} = f\left(\frac{\omega_0 \mathrm{R}^2}{\nu}\right),$$

dans laquelle $\nu$ désigne le coefficient de viscosité cinématique du liquide utilisé.

L'objet du présent travail est d'expliciter graphiquement cette fonction du paramètre $\omega_0 \mathrm{R}^2/\nu$, ce dernier pouvant être considéré comme un nombre de Reynolds adapté à un phénomène de rotation.

*Mode opératoire.* — Le liquide est placé dans le récipient limité par les surfaces cylindriques considérées et par un fond horizontal réunissant celles-ci. La valeur de T est obtenue à partir du relevé expérimental de la courbe qui traduit la variation, en fonction du temps $t$, de la vitesse linéaire $v$, égale à $\omega$R, d'une particule décrivant la trajectoire circulaire de rayon R.

La mesure de $v$ est effectuée par la méthode chronophotographique due à M. C. Camichel (1920) et récemment utilisée par lui dans une étude sur les tourbillons [1]. A cet effet, de fines particules d'aluminium, mises en suspension dans le liquide, sont éclairées à l'aide d'un dispositif optique permettant d'obtenir un faisceau de lumière parallèle dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation et choisi comme plan d'observation. Des

photographies, de durée suffisamment courte (0,25 s), prises à différentes époques, des trajectoires décrites par ces particules, permettent de relever la courbe $v\ (t)$ et par conséquent de déterminer graphiquement le temps T défini plus haut.

On fait varier les paramètres fondamentaux du problème en opérant sur deux modèles de récipients géométriquement semblables, remplis, avec des liquides visqueux différents, à des hauteurs $h$ homologues, les observations étant pratiquées dans des plans horizontaux situés à des cotes $z$ (comptées au-dessus du fond) également homologues et sur des trajectoires semblables.

Les rayons $R_1$ et $R_2$ des cylindres intérieur et extérieur du grand modèle sont pris égaux respectivement à 15 et 30 cm, les hauteurs $h$ et $z$ étant alors égales à 24 et 15 cm, la trajectoire étudiée se trouvant à 24 cm de

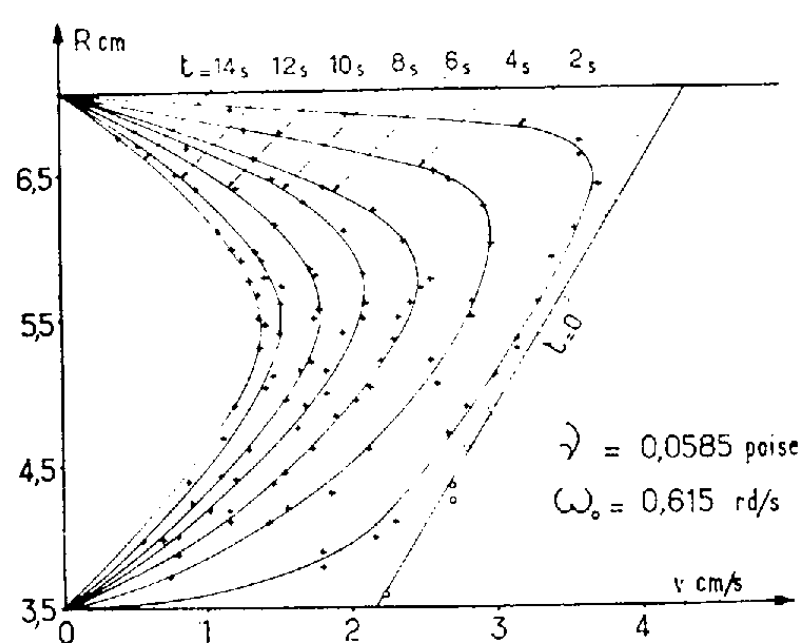



Fig. 1.

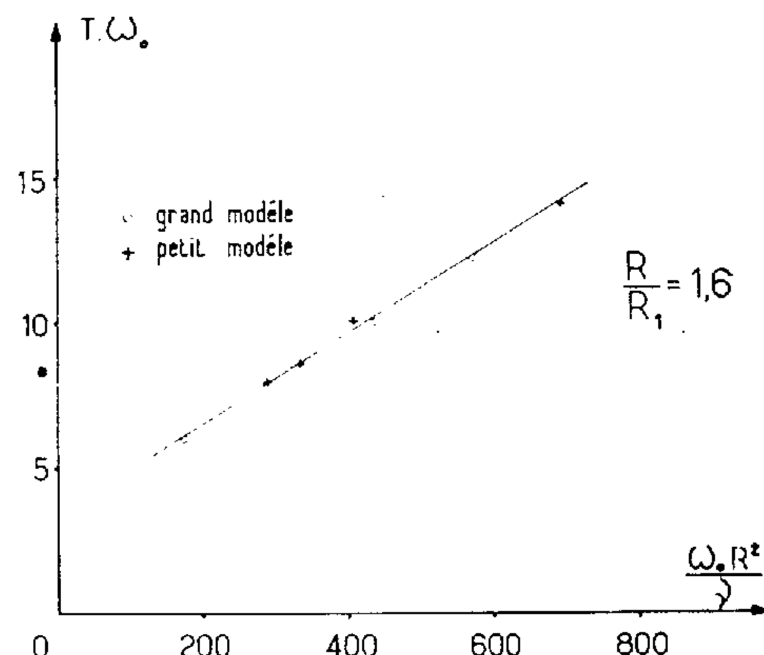



Fig. 2.

l'axe de rotation. Les valeurs correspondantes du petit modèle sont choisies de telle sorte que le rapport de deux longueurs homologues soit de 4,24.

D'autre part, des mesures préliminaires, effectuées dans des conditions jugées les plus défavorables, ont permis de déterminer la valeur maximale du temps d'arrêt du système au-dessous de laquelle ce temps d'arrêt n'a pratiquement plus d'influence sur le phénomène étudié, tout au moins pour la série d'expériences réalisées. Les durées d'arrêt ainsi adoptées sont respectivement de 0,14 s pour le grand modèle et de 0,07 s pour le petit modèle.

*Résultats expérimentaux.* — La figure 1, sur laquelle se trouvent représentées à différentes époques les distributions radiales des vitesses $v$, dans le cas du petit modèle, pour $\omega_0$ égal à 0,615 rad/s et $\nu$ égal à 0,0585 P, donne un exemple des relevés de vitesses obtenus dans nos expériences et de leur évolution dans le temps.

La figure 2 traduit les variations de $\omega_0 T$ en fonction de $\omega_0 R^2/\nu$ pour les deux modèles, à partir des relevés de vitesses correspondant à diverses valeurs de $\omega_0$ et à des liquides différents ($\nu$ variant entre 2,00 et 0,0585 P).

Dans cette figure, le temps T est la durée pour laquelle $\omega$ devient égale à 40 % de la vitesse angulaire initiale $\omega_0$.

Une comparaison a été faite entre les résultats expérimentaux ci-dessus et ceux donnés par l'étude théorique du problème correspondant à des cylindres coaxiaux de longueur infinie, cette étude étant déduite d'un travail effectué par d'autres auteurs (2). La concordance est bonne, sous réserve que la cote d'observation $z$ au-dessus du fond soit suffisamment grande, et ce d'autant plus que $\omega_0 R^2/\nu$ est lui-même plus grand. Un tel résultat rejoint des conclusions analogues déjà formulées par ailleurs (3) à propos de l'influence de la limitation du milieu sur la distribution des vitesses d'un mouvement non permanent.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) CH. CAMICHEL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 870.

(2) M. TOURNIER et M. BASSIÈRE, *Publications O.N.E.R.A.*, n° 16, 1948, p. 10.

(3) E. CRAUSSE et Y. POIRIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1923.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Ordres de grandeur en turbulence magnétohydrodynamique.* Note (*) de M. **Pierre Lecocq**, transmise par M. Léopold Escande.

Le but de cette Note est de montrer qu'à partir d'un nombre restreint d'hypothèses, les équations de la turbulence magnétohydrodynamique, d'un fluide conducteur incompressible, se simplifient de façon appréciable.

Nous désignerons, d'une façon générale, les valeurs moyennes par de grandes lettres et les valeurs fluctuantes par des petites; toute valeur instantanée s'écrira donc $A + a$.

Considérons alors les équations. Équation moyenne :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\vec{J} = \sigma\left(\vec{E} + \vec{U}\wedge\vec{B} + \overline{\vec{u}\wedge\vec{b}}\right),\\ &\rho\frac{d\vec{U}}{dt} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,P + \vec{J}\wedge\vec{B} + \overline{\vec{j}\wedge\vec{b}} + \eta\nabla^2\vec{U} - \rho\overline{\left(\vec{u}.\overrightarrow{\text{grad}}\right)\vec{u}}.\end{aligned}\right.$$

Équation aux fluctuations :

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} &\vec{j} = \sigma\left(\vec{e} + \vec{U}\wedge\vec{b} + \vec{u}\wedge\vec{B} + \vec{u}\wedge\vec{b} - \overline{\vec{u}\wedge\vec{b}}\right),\\ &\rho\frac{d\vec{u}}{dt} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,p + \vec{J}\wedge\vec{b} + \vec{j}\wedge\vec{B} + \vec{j}\wedge\vec{b} - \overline{\vec{j}\wedge\vec{b}} + \eta\nabla^2\vec{u}\\ &\qquad - \rho\left[\left(\vec{U}.\overrightarrow{\text{grad}}\right)\vec{u} + \left(\vec{u}.\overrightarrow{\text{grad}}\right)\vec{U} - \overline{\left(\vec{u}.\overrightarrow{\text{grad}}\right)\vec{u}}\right];\end{aligned}\right.$$

$\vec{E}$, $\vec{e}$ désignant le champ électromagnétique; $\vec{J}$, $\vec{j}$ la densité de courant; $P$, $p$ la pression statique; $\eta$ la viscosité absolue.

Nous nous proposons de démontrer que :

$\vec{b}$ est négligeable devant $\vec{B}$;

$\vec{J}\wedge\vec{b}$ » » $\vec{j}\wedge\vec{B}$;

$\vec{U}\wedge\vec{b}$ » » $\vec{u}\wedge\vec{B}$.

Nous utiliserons l'équation du champ fluctuant :

$$(3)\qquad \frac{\partial\vec{b}}{\partial t} - \frac{1}{\mu\sigma}\nabla^2\vec{b} = \overrightarrow{\text{rot}}\left[\vec{U}\wedge\vec{b} + \vec{u}\wedge\vec{B} + \vec{u}\wedge\vec{b} - \overline{\vec{u}\wedge\vec{b}}\right].$$

Les deux derniers termes du membre de droite sont évidemment négligeables. L'équation (3) s'écrit donc :

$$(4)\qquad \frac{\partial\vec{b}}{\partial t} - \frac{1}{\mu\sigma}\nabla^2\vec{b} = \overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{U}.\vec{b} - \overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{b}.\vec{U} + \overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{u}.\vec{B} - \overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{B}.\vec{u}.$$

Nous allons utiliser une transformation de Fourier et transposer ainsi notre équation. Posons donc :

$$\vec{u}(\vec{x}) = \int\exp\left(i\vec{k}.\vec{x}\right)d\vec{U}\left(\vec{k}\right),\qquad \vec{b}(\vec{x}) = \int\exp\left(i\vec{k}.\vec{x}\right)d\vec{B}\left(\vec{k}\right);$$

$\vec{x}$, vecteur d'espace de l'écoulement;

$\vec{k}$, vecteur nombre d'onde.

Les intégrales étant étendues à tout le domaine des nombres d'ondes. De plus, l'échelle de la turbulence étant très petite, comparée aux variations des quantités moyennes on peut poser

$$\vec{U} = \vec{U}_0 = \text{Cte}, \qquad \vec{B} = \vec{B}_0 = \text{Cte},$$
$$\overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{U}_0 = \text{Cte}. \qquad \overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{B}_0 = \text{Cte},$$

On a donc

$$(5) \quad \left[\frac{\partial}{\partial t} - \overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{U}_0\right] d\vec{B}(\vec{k}) + \left[\frac{K^2}{\mu\sigma} + \vec{U}_0 . i\vec{k}\right] d\vec{B}(\vec{k}) = \left[(\vec{B}_0 . i\vec{k} - \overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{B}_0\right] d\vec{U}(\vec{k}).$$

Cette équation est une relation linéaire entre $d\vec{B}(\vec{k})$ et $d\vec{U}(\vec{k})$.

Pour estimer les ordres de grandeur et l'importance relative de chacun de ses termes nous utiliserons les normes que nous définirons de la façon générale suivante :

1. Spectre d'une grandeur $\vec{a}$ :

$$\Phi_a(\vec{k}) = \lim_{dK \to 0} \frac{E\left[d\vec{A}(\vec{k}) . d\vec{A}^*(\vec{k})\right]}{dK},$$

E ( ) désignant l'espérance mathématique ou la moyenne de la quantité entre crochets;

$d\vec{A}^*$ désignant la quantité conjuguée de $d\vec{A}$.

2. Coefficient de corrélation :

$$R_a(\vec{r}) = \int \Phi(\vec{k}) \exp(i\vec{k}.\vec{r})\, d\vec{k}.$$

3. Norme de $\vec{a} = \| a \| = \sqrt{R_a(o)}$.

Appliquons ce processus à chacun des termes de l'équation (5) il s'écrit :

pour $\left(\frac{\partial}{\partial t} - \overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{U}_0\right) d\vec{B}(\vec{k})$ : $\quad \frac{U_0}{L} \| b \| = \frac{\| b \|}{\lambda_m^2 \mu\sigma} R_m(U_0, \lambda_m) \frac{\lambda_m}{L},$

pour $\frac{K^2}{\mu\sigma} d\vec{B}(\vec{k})$ : $\quad \frac{K_{1m}^2}{\mu\sigma} \| b \| = \frac{\| b \|}{\mu\sigma \lambda_{1m}^2},$

pour $(\vec{U}_0 . i\vec{k})\, d\vec{B}(\vec{k})$ : $\quad U_0 K_{2m} \| b \| = \frac{\| b \|}{\lambda_{2m} \mu\sigma} R_m(U_0, \lambda_{2m}),$

pour $(\vec{B}_0 . i\vec{k})\, d\vec{U}(\vec{k})$ : $\quad B_0 K_{3m} \| u \| = \frac{B_0}{\lambda_{3m}} \| u \|,$

pour $(\overline{\overline{\text{Grad}}}\,\vec{B}_0)\, d\vec{U}(\vec{k})$ : $\quad \frac{B_0 \| u \|}{\lambda_{4m}} R_m(U_0, \lambda_{4m}).$

Avec d'une façon générale $R_m(U_0, \lambda) = \mu\sigma U_0 \lambda$ qui est le nombre de Reynolds magnétique construit à partir de $U_0$ et $\lambda$, $\lambda$ étant une longueur d'onde moyenne de la turbulence définie dans chacun des cas; toutes ces longueurs d'ondes moyennes sont évidemment du même ordre de grandeur.

Supposons $R_m(U_0, \lambda) \leqslant 1$ ce qui est toujours le cas dans les problèmes de magnétohydrodynamique de laboratoire.

On peut donc écrire :

$$d\vec{B}(\vec{k}) = \frac{\vec{B}_0 . i\vec{k}}{K^2} d\vec{U}(\vec{k}); \qquad d\vec{J}(\vec{k}) = \frac{\sigma \vec{B}_0 . i\vec{k}}{K^2}\left[i\vec{k} \wedge d\vec{U}(\vec{k})\right];$$
$$\| b \| = R_m(u, \lambda) B_0; \qquad \| j \| = \sigma B_0 \| u \|;$$

où $R_m(u, \lambda) = \mu\sigma \| u \| \lambda$ est aussi un nombre de Reynolds magnétique construit à partir de $u$ et $\lambda$, il est donc encore plus petit que $R_m(U_0, \lambda)$.

Par conséquent nous voyons bien que $\vec{b}$ est négligeable devant $\vec{B}_0$; mais aussi que $\vec{J} \wedge \vec{b}$ et $\vec{U} \wedge \vec{b}$ sont négligeables respectivement devant $\vec{j} \wedge \vec{B}_0$ et $\vec{u} \wedge \vec{B}_0$ puisque ces quantités sont entre elles dans le rapport

$$R_m(u, \lambda)\frac{U_0}{u} = R_m(U_0, \lambda).$$

Ce que nous proposons est donc démontré et les équations de la magnétohydrodynamique en sont très simplifiées :

$$(1) \quad \begin{cases} \vec{J} = \sigma(\vec{E} + \vec{U} \wedge \vec{B}), \\ \rho \dfrac{d\vec{U}}{dt} = -\overrightarrow{\text{grad}}\, P + \vec{J} \wedge \vec{B} + \eta \nabla^2 \vec{U} - \rho \overline{(\vec{u}.\overrightarrow{\text{grad}})\vec{u}}; \end{cases}$$

$$(2) \quad \begin{cases} \vec{j} = \sigma(\vec{e} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \\ \rho \dfrac{d\vec{u}}{dt} = -\overrightarrow{\text{grad}}\, p + \vec{j} \wedge \vec{B} + \eta \nabla^2 \vec{u} - \rho\left[(\vec{u}.\overrightarrow{\text{grad}})\vec{U} + (\vec{U}.\overrightarrow{\text{grad}})\vec{u} - \overline{(\vec{u}.\overrightarrow{\text{grad}})\vec{u}}\right]. \end{cases}$$

(*) Séance du 5 février 1962.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur les erreurs entraînées par des approximations du type Milne-Eddington.* Note (*) de M. **Alain Dubois-Salmon**, présentée par M. André Danjon.

1. Dans une Note antérieure, N. Gökdoğan et J. C. Pecker ([1]) ont suggéré l'utilisation de formules approchées du type Milne-Eddington pour le calcul des profondeurs optiques de formation dans les raies; ils ont aussi proposé d'utiliser ces formules pour la détermination des abondances. Nous nous proposons dans cette Note de discuter un aspect de ces approximations.

On sait que l'expression exacte des largeurs équivalentes des raies est, avec les notations usuelles :

$$W = K\int_0^\infty G(\tau_c)\sqrt{T}\,\varphi(x, a)\,\frac{\chi_{r_0}}{\chi_c}\,e^{-\tau_c}\,d\tau_c. \tag{1}$$

Cette expression sera remplacée par l'expression (2) où l'on a fait sortir de (1) des facteurs dépendant peu de la profondeur optique et où les quantités $x$ et $\overline{\eta}_0$ définies par l'ensemble des relations (3) et (4) ont été introduites :

$$W = K\left[\overline{G(\tau)\sqrt{T}}\right]\int_0^\infty \varphi(x, a)\,\eta_0(\tau)\,e^{-\tau_c}\,d\tau_c \tag{2}$$

$$= K\left[\overline{G(\tau)\sqrt{T}}\right]\int_0^\infty \varphi(x, a)\,e^{-\frac{x}{\overline{\eta}_0(\tau)}}\,dx,$$

$$\eta_0(\tau_c) = \frac{\chi_{r_0}}{\chi_c}, \tag{3}$$

$$x = \int_0^{\tau_c} \eta_0(\tau_c)\,d\tau_c = \overline{\eta}_0(\tau_c). \tag{4}$$

L'expression (2) n'est pas très maniable, car $\overline{\eta}_0$ dépend de la profondeur. On peut introduire une valeur moyenne $\overline{\overline{\eta}}_0$ de $\overline{\eta}_0$ grâce à la définition suivante (*fig.* 1)

$$W = K\left[\overline{G(\tau)\sqrt{T}}\right]\int_0^\infty \varphi(x, a)\,e^{-\frac{x}{\overline{\overline{\eta}}_0}}\,dx. \tag{5}$$

Cette relation n'est autre que l'expression Milne-Eddington de la largeur équivalente. Elle permet de calculer $\overline{\overline{\eta}}_0$ lorsqu'on connaît W. Le problème est : *peut-on tirer de cette détermination de* $\overline{\overline{\eta}}_0$ *pour chaque raie des renseignements valables* (*abondances, profondeurs de formation*)?

2. Dans ce but, nous avons commencé par comparer les trois quantités $\eta_0(\tau)$, $\overline{\eta}_0(\tau)$ et $\overline{\overline{\eta}}_0$ dans le cas particulier des multiplets du titane ($\chi_{\text{ion}} = 6{,}81$ volts) issus du niveau $a^3F$ ($\chi_{\text{exc}} = 0{,}00$ volts).

On remarque que $\eta_0(\tau_c)$ et $\bar{\eta}_0(\tau_c)$ sont le produit d'une quantité qui ne dépend pas de la raie (pourvu que $\chi_{\text{ion}}$ et $\chi_{\text{exc}}$ soient fixés) par une constante $\Lambda = Agf\lambda/\lambda_{5000}$ qui, elle, ne dépend pas de la profondeur.

Le calcul de $\eta_0(\tau_c)$ et $\bar{\eta}_0(\tau_c)$, grâce aux définitions, ne présente pas de difficulté. La quantité $\bar{\bar{\eta}}_0$ est tirée de l'utilisation de la courbe de croissance (5) représentée sur la figure 2, à partir des valeurs de W et de $x$ calculées à l'aide des valeurs $\eta_0(\tau_c)$ et $\bar{\eta}_0(\tau_c)$ pour chaque donnée de la constante $\Lambda$, seul paramètre du calcul.

La figure 1 représente pour $\Lambda = 8.10^{-9}$, c'est-à-dire pour la raie $\lambda = 5039{,}97$ Å [$g\,(f_{\text{rel}}/f_{\text{abs}} = 1{,}35.10^2$; A $(f_{\text{abs}}/f_{\text{rel}}) = 5.92.10^{-14}$) les variations avec $\tau_c$ des trois quantités $\eta_0(\tau_c)$, $\bar{\eta}_0(\tau_c)$ et $\bar{\bar{\eta}}_0$. Le calcul effectué pour des

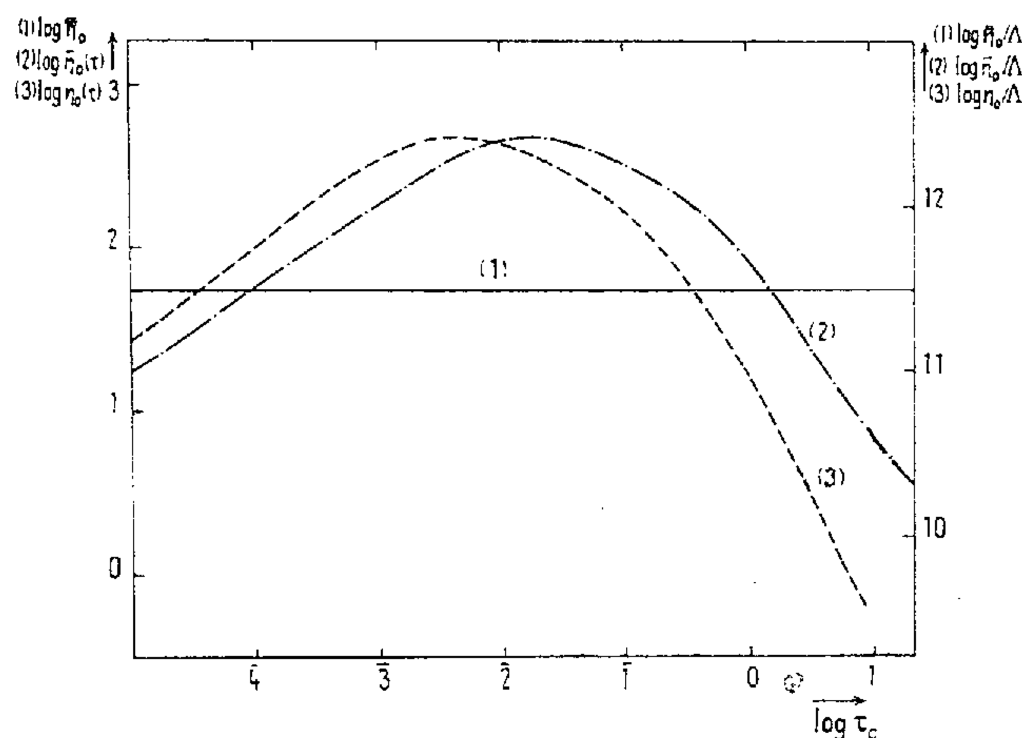



Fig. 1.

valeurs de $\Lambda$ comprises entre $10^{-14}$ et $10^{-3}$ montre que $\bar{\bar{\eta}}_0$ est également proportionnel à $\Lambda$. Par conséquent, la figure 1 est utilisable pour toutes les raies du titane issues du niveau $a^3$F, à l'aide de l'échelle de droite.

On remarquera la différence très importante (facteur 10 à 100) qui peut exister, à certaines profondeurs, entre $\bar{\eta}_0(\tau)$ et $\bar{\bar{\eta}}_0$.

3. Dans quelle mesure cette différence effectera-t-elle la détermination des profondeurs de formation?

On utilisera la définition des profondeurs de formation introduite par Dumont et Pecker ([2]), ([3]). Soit $\tau^*_{r_0}$ la profondeur de formation au centre d'une raie. L'expression rigoureuse en est :

$$\tau^*_{r_0} = \int_0^{\tau'_c} \frac{\varkappa_{r_0} + \varkappa_c}{\varkappa_c}\, d\tau_c = \tau'_c + \int_0^{\tau'} \eta_0(\tau_c)\, d\tau_c = \tau'_c\,[1 + \bar{\eta}_0(\tau'_c)]. \tag{6}$$

Si nous voulions utiliser $\bar{\bar{\eta}}_0$, il faudrait écrire :

$$\tau^*_{r_0} = \tau''_c(1 + \bar{\bar{\eta}}_0). \tag{7}$$

Les relations (6) et (7) permettent, pour une valeur donnée de $\Lambda$, donc de $\bar{\bar{\eta}}_0$, de comparer les profondeurs optiques continues $\tau'_c$ et $\tau''_c$ correspondant à la profondeur optique $\tau^*_{r_0}$.

Nous avons fait le calcul avec $\tau^*_{r_0} = 1$, ce qui, ici encore, n'affecte évidemment pas nos conclusions.

La figure 2 donne les résultats de ce calcul. Le rapport des deux profondeurs optiques, exacte $\tau'_c$, et approchée $\tau''_c$, peut atteindre un facteur 10. Ce facteur est maximal pour les raies du « palier » de la courbe de croissance.

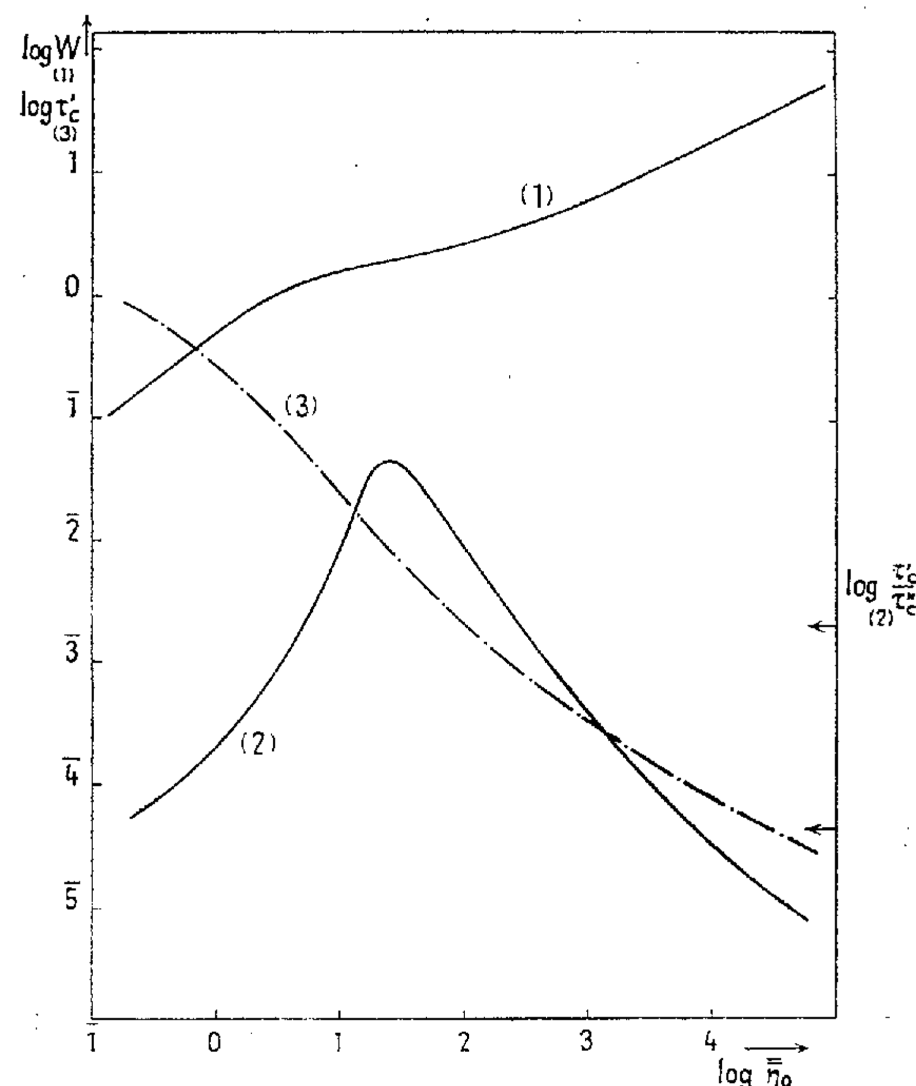



Fig. 2.

Nous conclurons donc en attirant l'attention sur le grand danger présenté par une utilisation abusive des approximations du type Milne-Eddington.

4. La détermination des abondances par des méthodes analogues a été également envisagée. Des publications ultérieures du Service d'Astrophysique générale de l'Observatoire de Meudon traiteront de cet aspect de la question.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) N. Gökdoğan et J.-C. Pecker, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1980.

(2) S. Dumont et J.-C. Pecker, *Ann. Astr.*, 23, n° 4, 1960.

(3) S. Dumont, R. Laloux, L. Mouellic et J.-C. Pecker, *Ann. Astr.*, 24, n° 4, 1961.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur les bandes normales et isotopiques de la molécule* CN *(système rouge) dans le spectre des étoiles carbonées.* Note (*) de M. **Roger Bouigue**, présentée par M. André Danjon.

La réalisation, en grande dispersion, de spectres de laboratoire dans les conditions d'observation stellaire et l'identification de plusieurs centaines de raies de rotation dans les séquences + 2, + 3 et + 4 du système rouge de $C^{12}N^{14}$ ont permis de mettre en évidence un écart entre les longueurs d'onde théoriques et expérimentales. L'application de cet écart à la molécule isotopique $C^{13}N^{14}$ permet de retrouver toutes les raies de rotation de la bande (4,0) de ce système dans les spectres stellaires.

1. Des spectres de six étoiles carbonées (*X Cnc, V CrB, Y CVn, RY Dra, DS Peg.* 19 *Psc.*) ont été pris avec des dispersions de 12,4 Å/mm sur plaques 103 *a*F et de 19,4 Å/mm sur plaques 1 N à l'Observatoire de Haute-Provence. D'autre part, en vue d'une identification des raies de rotation du système rouge de $C^{12}N^{14}$, nous avons reproduit le spectre de cette molécule au laboratoire en utilisant le même spectrographe : la source lumineuse était une flamme obtenue à partir de la décomposition thermique du cyanure mercurique.

2. La comparaison des spectres stellaires et de laboratoire à d'abord été faite directement grâce au spectro-comparateur électronique construit à l'Observatoire de Toulouse [1]. Cet appareil donne sur l'écran d'un tube cathodique les contours microphotométriques d'une partie du spectre (spectre central ou spectre de comparaison). Dans le cas des spectres en question qui étaient l'un en émission et l'autre en absorption, l'inversion des courbes a été obtenue par un procédé électronique. Les mesures faites par cette méthode ont permis de repérer instantanément les raies appartenant à la molécule $C^{12}N^{14}$. Le spectre de laboratoire ne présente en effet, en dehors de ces raies, que celles du sodium et du potassium : ces raies atomiques ont d'ailleurs été utilisées dans chaque cas pour vérifier qu'il n'y avait pas de déplacement accidentel du spectre central par rapport au spectre de comparaison.

La vitesse radiale déduite de cette mesure pour chaque cliché à toujours été pratiquement identique à celle qu'on obtient à partir des raies atomiques utilisables dans le spectre stellaire.

3. Les spectres de laboratoire ont ensuite été mesurés. Dans tous les cas, nous avons constaté que les longueurs d'onde obtenues présentaient, par rapport aux valeurs théoriques déduites des constantes moléculaires connues [2], [3] un décalage pouvant atteindre 2 Å et variable non seulement d'une *bande* à une autre mais encore d'une *branche* à une autre. Ce décalage, identique pour le spectre stellaire et le spectre de laboratoire, peut être supérieur de 0,2 à 0,3 Å à la différence

$$\lambda\,(\text{vide}) - \lambda\,(\text{air}).$$

4. Les positions des raies de rotation de la molécule isotopique $C^{13}N^{14}$ ont ensuite été calculées pour la bande (4,0) en prenant pour valeur du rapport des masses réduites [4]

$$\rho^2 = 0,958\,447.$$

Enregistrements des spectres des étoiles *Y C. Vn.* et 19 *Psc.*
et d'un spectre de la molécule CN obtenu au laboratoire entre 6 250 et 6 300 Å.

Le calcul *complet* a été fait, comme pour la molécule normale, pour les six branches $P_1$, $P_2$, $Q_1$, $Q_2$, $R_1$ et $R_2$ et l'application à ces résultats de l'écart résiduel et du déplacement dû à l'effet Döppler-Fizeau mesurés a permis de retrouver sur tous les enregistrements de spectres stellaires qui présentent les bandes isotopiques $C^{12}$ $C^{13}$ du système de Swan, toutes les raies de rotation de la bande $C^{13}$ $N^{14}$ (4,0).

La figure 1 reproduit les enregistrements microphotométriques d'une étoile à grande abondance en isotope $C^{13}$ (*Y CVn*), du spectre de laboratoire et d'une étoile à très faible abondance en isotope (19 *Psc.*) dans la bande spectrale 6 250-6 300 Å où apparaissent les têtes de la molécule $C^{13}$ $N^{14}$ (4,0). Seules ont été notées les raies les plus caractéristiques et quelques raies de repère.

5. *En conclusion*, on peut dire que la bande (4,0) ne se comporte pas différemment des autres bandes du système. Si la présence de la bande isotopique correspondante n'a pu être trouvée, jusqu'ici, d'une façon certaine comme en témoignent des publications récentes (5) c'est, d'une part, en raison du décalage en longueur d'onde que nous avons mis en évidence et, d'autre part, en raison de l'utilisation de formules approchées pour le calcul du déplacement des raies de rotation par effet isotopique. L'expression exacte des termes de rotation est complexe et tient compte de la constante de couplage $A = -52{,}2$ ; l'utilisation des formules approchées habituelles conduit à des écarts *supérieurs* à 0,5 Å et *différents* d'une branche à une autre. Ce décalage est suffisant, en grande dispersion, pour qu'on ne puisse pas retrouver les raies.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) R. Bouigue, *Ann. Obs. Toulouse*, 28, 1961, p. 93.
(2) G. Herzberg et J. G. Phillips, *Ap. J.*, 108, 1948, p. 164.
(3) *Tables des constantes et données numériques*, 4, Paris, Hermann et Cie, 1951.
(4) A. H. Wapstra, *Physica*, 21, 1953, p. 378.
(5) A. A. Wyller, *Astrophysica Norvegica*, 7, no 2, 1960.

(*Observatoires de Haute-Provence et de Toulouse.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le tenseur impulsion-énergie du champ de gravitation* [1]. Note de M. **Alphonse Capella**, présentée par M. Henri Villat.

Supposons la variété $V_4$ de la Relativité générale portée par un espace-temps minkowskien $M_4$, le tenseur métrique $\overset{R}{g}_{\alpha\beta}$ de $V_4$ admettant des développements convergents autour de la métrique $g_{\alpha\beta}$ de $M_4$, qui sera rapportée à des coordonnées quelconques.

$$\overset{R}{g}_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} + \delta^{(1)} g_{\alpha\beta} + \delta^{(2)} g_{\alpha\beta} + \ldots,$$

les $\delta^{(p)} g_{\alpha\beta}$ désignant les variations successives autour des valeurs minkowskiennes. Les puissances successives du paramètre physique du développement sont supposées contenues dans le symbole de variation. On posera par la suite $\delta^{(1)} g_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta}$, $h'_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} - (1/2)\, g_{\alpha\beta} h$. Les équations d'Einstein s'écrivent en notations évidentes

$$S_{\alpha\beta} = \delta^{(1)} S_{\alpha\beta} + \delta^{(2)} S_{\alpha\beta} + \ldots = \delta^{(1)} T_{\alpha\beta} + \delta^{(2)} T_{\alpha\beta} + \ldots = T_{\alpha\beta}. \tag{1}$$

Le tenseur de Ricci des $g_{\alpha\beta}$ étant nul, le développement des $T_{\alpha\beta}$ commence au premier ordre. On posera par la suite $\delta^{(p)} S_{\alpha\beta} = S^{(p)}_{\alpha\beta}$, $\delta^{(p)} T_{\alpha\beta} = T^{(p)}_{\alpha\beta}$.

Au premier ordre on a explicitement

$$S^{(1)}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2}\left(\nabla^{\rho} \nabla_{\rho} h_{\alpha\beta} - \nabla^{\rho} \nabla_{\alpha} h_{\rho\beta} - \nabla^{\rho} \nabla_{\beta} h_{\rho\alpha} + \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} h\right) - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} R^{(1)} = T^{(1)}_{\alpha\beta}, \tag{2}$$

$\nabla$ désignera toujours la dérivée covariante relative aux $g_{\alpha\beta}$; celle relative aux $\overset{R}{g}_{\alpha\beta}$ sera notée $\overset{R}{\nabla}$. Les indices seront montés et abaissés à l'aide des $g_{\alpha\beta}$.

On vérifie aisément que les équations (2) dérivent du lagrangien [2]

$$L = -\frac{1}{2} \nabla^{\alpha} h'^{\beta\gamma} (\nabla_{\alpha} h'_{\beta\gamma} - 2 \nabla_{\beta} h'_{\alpha\gamma}) + \frac{1}{4} \nabla^{\rho} h' \nabla_{\rho} h' + h' R^{(1)} + 2 h'^{\alpha\beta} T^{(1)}_{\alpha\beta}. \tag{3}$$

De (3) on tire le tenseur impulsion-énergie canonique du vide

$$\begin{aligned} \tilde{t}_{\alpha\beta} = {} & \nabla_{\alpha} h'^{\rho\sigma} (\nabla_{\beta} h'_{\rho\sigma} - 2 \nabla_{\rho} h'_{\beta\sigma}) - \frac{1}{2} \nabla_{\alpha} h' \nabla_{\beta} h' \\ & - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \left\{ \nabla^{\tau} h'^{\rho\sigma} (\nabla_{\tau} h'_{\rho\sigma} - 2 \nabla_{\rho} h'_{\tau\sigma}) - \frac{1}{2} \nabla^{\rho} h' \nabla_{\rho} h' \right\}. \end{aligned} \tag{4}$$

Nous supposerons désormais les $h'_{\alpha\beta}$ astreints à satisfaire [6]

$$k_{\beta} \equiv \nabla^{\alpha} h'_{\alpha\beta} = 0. \tag{5}$$

Nous allons symétriser (4) en lui ajoutant une expression qui est dans le vide de la forme $\nabla^{\rho} A_{\rho\beta,\alpha}$ où $A_{\rho\beta,\alpha}$ est antisymétrique en $\rho$ et $\beta$. On obtient ainsi compte tenu des équations du champ pour le vide et

de (5) le tenseur symétrique

$$(6) \qquad \bar{t}_{\alpha\beta} = H_{\alpha\rho,\sigma} H_{\beta}{}^{\rho.\sigma} - \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} H_{\rho\sigma,\tau} H^{\rho\sigma.\tau} - \frac{1}{2} \nabla_\alpha h' \nabla_\beta h' + \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} \nabla^\rho h' \nabla_\rho h',$$

où $H_{\alpha\beta,\gamma} = \nabla_\alpha h'_{\beta\gamma} - \nabla_\beta h_{\alpha\gamma}$. En prenant la divergence de (6), on a

$$(7) \qquad \nabla^\alpha \bar{t}_{\alpha\beta} = -2 (\nabla_\beta h^{\rho\sigma} - \nabla^\rho h'_\beta{}^\sigma) T^{(1)}_{\rho\sigma}.$$

Le tenseur n'est pas le seul, symétrique et conservatif, qu'on puisse former. En effet

$$(8) \qquad \bar{\bar{t}}_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha h'^{\rho\sigma} \nabla_\beta h'_{\rho\sigma} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \nabla_\rho h'_{\sigma\tau} \nabla^\rho h'^{\sigma\tau} - \frac{1}{2} \nabla_\alpha h' \nabla_\beta h' + \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} \nabla^\rho h' \nabla_\rho h'$$

diffère encore de (4) par une divergence antisymétrique. De (8) il résulte

$$(9) \qquad \nabla^\alpha \bar{\bar{t}}_{\alpha\beta} = -2 \nabla_\beta h^{\rho\sigma} T^{(1)}_{\rho\sigma}.$$

Nous allons lever cette indétermination sur le tenseur impulsion-énergie grâce à la condition que *sa somme avec le tenseur matériel soit conservative au sens de* $\nabla$. On doit avoir ($t_{\alpha\beta}$ étant du second ordre)

$$(10) \qquad \nabla^\alpha t_{\alpha\beta} = -\frac{1}{4} \nabla^\alpha (T^{(1)}_{\alpha\beta} + T^{(2)}_{\alpha\beta} + g_{\varepsilon\beta}\, \partial^{(2)} T_\alpha{}^\varepsilon + g_{\varepsilon\alpha}\, \partial^{(2)} T^\varepsilon{}_\beta + g_{\varepsilon\alpha} g_{\tau\beta}\, \partial^{(2)} T^{\varepsilon\tau}).$$

Étant donné que par exemple

$$\partial^{(2)} T^{\varepsilon\tau} = \partial^{(2)} (T_{\alpha\beta}\, g^{\alpha\varepsilon} g^{\beta\tau}) \neq g^{\alpha\varepsilon} g^{\beta\tau} T^{(2)}_{\alpha\beta}$$

il faut bien traduire la conservativité par la condition complète (10), afin de déterminer univoquement le tenseur impulsion-énergie.

La conservativité au sens de $\overset{R}{\nabla}$ du tenseur d'Einstein aux différents ordres se traduit par $\partial^{(p)} (\nabla^\alpha T_{\alpha\beta}) = 0$. Au premier ordre on a

$$(11) \qquad \nabla^\alpha T^{(1)}_{\alpha\beta} = 0.$$

Au second ordre on trouve après un calcul simple

$$(12) \qquad \partial^{(2)} (\nabla^\alpha T_{\alpha\beta}) = \nabla^\rho T^{(2)}_{\rho\beta} - h^{\rho\sigma} \nabla_\rho T^{(1)}_{\sigma\beta} - \frac{1}{2} \nabla_\beta h^{\rho\sigma} T^{(1)}_{\rho\sigma} = 0.$$

De (12) et des expressions équivalentes obtenues en variant la position des indices il résulte

$$(13) \qquad \begin{aligned} &\nabla^\alpha (T^{(2)}_{\alpha\beta} + g_{\varepsilon\beta}\, \partial^{(2)} T_\alpha{}^\varepsilon + g_{\varepsilon\alpha}\, \partial^{(2)} T^\varepsilon{}_\beta + g_{\varepsilon\alpha} g_{\tau\beta}\, \partial^{(2)} T^{\varepsilon\tau}) \\ &\quad = 2 \nabla_\beta h^{\rho\tau} T^{(1)}_{\rho\tau} - 2 \nabla^\rho h^\tau{}_\beta T^{(1)}_{\rho\tau} + 2 h^{\rho\sigma} \nabla_\rho T^{(1)}_{\sigma\beta} - \nabla^\tau h\, T^{(1)}_{\tau\beta}. \end{aligned}$$

On vérifie immédiatement par utilisation de (5), (7), (9), (11) et (13) que

$$(14) \qquad t_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \bar{t}_{\alpha\beta} - \frac{1}{4} \bar{\bar{t}}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} (h'_\alpha{}^\rho S^{(1)}_{\beta\rho} - h'_\beta{}^\rho S^{(1)}_{\alpha\rho}) - \frac{1}{4} h' S^{(1)}_{\tau\beta}. \text{ (}^5\text{)}$$

*vérifie bien la propriété* (10). *Le tenseur impulsion-énergie est ainsi univoquement déterminé. On a donc un tenseur* (14) *tel que sa somme avec le*

*tenseur matériel est conservative, ces équations de conservation sont équivalentes, en vertu de* (12), *aux équations de mouvement de la Relativité générale au second ordre d'approximation.*

2. *Invariance de jauge.* — Pour tout changement de coordonnées dans $V_4$ qui ne dépent pas du paramètre physique du développement des $\overset{R}{g}_{\alpha\beta}$, (14) se transforme manifestement comme un tenseur. Si l'on envisage des changements plus généraux, dépendants du paramètre physique les $h_{\alpha\beta}$ sont soumis en outre à la transformation de jauge $h_{\alpha\beta} \to h_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha h_\beta + \nabla_\beta h_\alpha$. Mais il résulte que le tenseur transformé ne diffère de (14) que par une divergence antisymétrique. En conséquence l'*énergie totale du champ est invariante de jauge.* On peut aussi montrer que l'*énergie totale est positive ou nulle, étant nulle si et seulement si le tenseur de courbure approché est nul* ([6]).

3. *Le tenseur de Taub.* — Très recemment Taub dans un intéressant Mémoire ([4]) a introduit par une technique entièrement différente un tenseur impulsion-énergie approché. La comparaison avec (14) montre que, compte tenu de (5), *les deux tenseurs coïncident dans le vide, mais il n'en est pas ainsi dans le cas intérieur.* Ceci provient du fait que Taub traduit la condition de conservativité non pas par (10) mais par

$$\nabla^\alpha t_{\alpha\beta} = - \nabla^\alpha (T^{(1)}_{\alpha\beta} + g_{\varepsilon\alpha} g_{\tau\beta} \delta^{(2)} T^{\varepsilon\tau}).$$

Si l'on impose cette condition au lieu de (10) on obtient bien par la technique précédente le tenseur de Taub. Mais afin de déterminer univoquement $t_{\alpha\beta}$ c'est la condition complète (10) qu'on doit imposer.

*Remarque.* — Dans le cas plus général où la métrique de base $g_{\alpha\beta}$ est riemannienne, on obtient dans le deuxième membre de (10) des termes supplémentaires contenant le tenseur de coubure des $g_{\alpha\beta}$. Celui-ci apparaît ainsi comme une source dans le bilan énergétique.

(1) A. CAPELLA, *Séminaire Physique Math. Collège de France*, 9 décembre 1961 (ronéotypé).

(2) Ce lagrangien a été indiqué par A. LICHNEROWICZ, une démonstration figure dans H. CHEVALIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, (à paraître).

(3) Dans le cas de masse nulle on doit ajouter $h = 0$ qui élimine le spin 0.

(4) A. H. TAUB, *University of Illinois*, Rapport 107, mars 1961.

(5) On peut éliminer les dérivées secondes qui figurent dans (14) en intégrant par parties et en rejetant des termes à divergence identiquement nulle.

(6) Tous les résultats obtenus (sauf le caractère défini positif de l'énergie totale) se généralisent aisément en absence de ces conditions.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Invariance de jauge isotopique d'un champ vectoriel de masse propre nulle.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit dans une formulation compatible l'interaction d'un champ vectoriel de spin 1, de spin isotopique 1 et de masse propre nulle avec le champ de Yang et Mills, interaction qui n'est pas simplement « minimale » ni complètement linéaire.

Nous avons déduit l'interaction du champ de Yang et Mills avec le champ électromagnétique, interaction qui n'est ni simplement minimale ni complètement linéaire ([1]). Nous étudions maintenant un problème pareil, celui d'un champ d'une structure semblable au champ de Yang et Mills en interaction avec celui-ci. Considérons donc un champ $U_\lambda^a$, vecteur à la fois dans l'espace-temps ($\lambda = 1, 2, 3, 4$) et dans l'espace isotopique ($a = 1, 2, 3$); il a un spin 1 et un spin isotopique 1. Il sera pris semblable au champ de Yang et Mills $B_\lambda^a$ ([2]), dont il ne différera que par sa structure vis-à-vis du groupe des rotations de l'espace isotopique. Le champ $U_\lambda^a$ sera considéré comme un simple et vrai vecteur isotopique même si les rotations isotopiques étaient localement arbitraires, alors que $B_\lambda^a$ ne l'est pas exactement. Précisons cela. Dans une représentation particulière, les matrices du spin isotopique 1, $T^a$, peuvent s'exprimer par $T^{a,bc} = -i\varepsilon^{abc}$, $\varepsilon^{abc}$ étant le tenseur antisymétrique. L'opérateur de « charge isotopique » du champ $U_\lambda^a$ est alors $Q^a = qT^a$, $q$ étant le quantum de cette charge comme $e$ étant celui de la charge électrique. Considérons une rotation infinitésimale de l'espace isotopique, $\delta\omega^a(x)$, qui est en général localement arbitraire. Le champ $U_\lambda^a$ subit alors une transformation linéaire

$$(1) \qquad \delta U_\lambda^a = i\,\delta\omega^c T^{c,ab} U_\lambda^b = iq^{-1}\,\delta\omega^c Q^{c,ab} U_\lambda^b,$$

mais le champ $B_\lambda^a$ doit avoir une transformation non linéaire

$$(2) \qquad \begin{aligned} \delta B_\lambda^a &= \varepsilon^{abc} B_\lambda^b\,\delta\omega^c + q^{-1}\,\partial_\lambda\,\delta\omega^a \\ &= i\,\delta\omega^c T^{c,ab} B_\lambda^b + q^{-1}\,\partial_\lambda\,\delta\omega^a. \end{aligned}$$

Dans le cas d'une rotation isotopique uniforme dans l'espace-temps, les propriétés des deux champs seront identiques.

A part les propriétés de transformation isotopiques, nous supposerons que le champ $U_\lambda^a$ n'est pas différent de $B_\lambda^a$; c'est donc un champ non linéaire. Examinons de quelle façon il sera invariant de jauge isotopique. D'après une règle générale ([2]), ([3]), cette invariance sera assurée si l'opérateur $\partial_\lambda$ est partout remplacé par un autre, $\nabla_\lambda$, dont l'opération sur un vecteur isotopique comme $U_\lambda^a$ est définie par

$$\nabla_\lambda U_\rho^a \equiv \partial_\lambda U_\rho^a - iB_\lambda^c Q^{c,ab} U_\rho^b.$$

D'après cette règle, l'équation du champ $U_\lambda^a$ en présence de $B_\lambda^a$ doit être

(3) $$\nabla_\rho W_{\lambda\rho}^a + \varepsilon^{abc} U_\rho^b W_{\lambda\rho}^c = 0,$$

où

$$W_{\lambda\rho}^a = \nabla_\lambda U_\rho^a - \nabla_\rho U_\lambda^a + \varepsilon^{abc} U_\lambda^b U_\rho^c.$$

Or, l'équation (3) n'est pas une équation compatible, car on montre que

(4) $$\begin{cases} \nabla_\lambda \nabla_\rho W_{\lambda\rho}^a = -\frac{i}{2} G_{\lambda\rho}^c Q^{c,ab} W_{\lambda\rho}^b \neq 0, \\ \nabla_\lambda (\varepsilon^{abc} U_\rho^b W_{\lambda\rho}^c) = 0, \end{cases}$$

où

$$G_{\lambda\rho}^a = \partial_\lambda B_\rho^a - \partial_\rho B_\lambda^a + q\varepsilon^{abc} B_\lambda^b B_\rho^c$$

est la grandeur invariante de jauge isotopique du champ $B_\lambda^a$. L'interaction des champs $U_\lambda^a$ et $B_\lambda^a$ n'est donc pas simplement limitée à une interaction « minimale ». (Cette difficulté se présente d'ailleurs dans chaque cas de masse propre nulle et de spin $\geqq 1$.) Mais on peut établir de façon compatible les interactions des deux champs qui sont toutes invariantes de jauge isotopique. Le problème est semblable à celui des interactions du champ $B_\lambda^a$ avec le champ électromagnétique [1]. Définissons un « moment isotopique » :

$$M_{\lambda\rho}^a = i U_\lambda^b Q^{a,bc} U_\rho^c,$$

qui est un vecteur isotopique. On peut poser le lagrangien

(5) $$L = -\frac{1}{4} W_{\lambda\rho}^a W_{\lambda\rho}^a - \alpha M_{\lambda\rho}^a G_{\lambda\rho}^a - \beta M_{\lambda\rho}^a M_{\lambda\rho}^a - \frac{1}{4} G_{\lambda\rho}^a G_{\lambda\rho}^a,$$

dont chaque terme est un invariant isotopique, $\alpha$ et $\beta$ étant deux constantes réelles. On démontre que les équations des champs déduites de ce lagrangien ne seront des équations compatibles que si $\alpha = 2\beta = 1/2$, et alors

(6) $$\Omega_\lambda^a \equiv \nabla_\rho W_{\lambda\rho}^a + \varepsilon^{abc} U_\rho^b W_{\lambda\rho}^c + i(G_{\lambda\rho}^c + M_{\lambda\rho}^c) Q^{c,ab} U_\rho^b = 0,$$

(7) $$\partial_\rho G_{\lambda\rho}^a + q\varepsilon^{abc} B_\rho^b G_{\lambda\rho}^c = J_\lambda^{(U)a},$$

où

$$J_\lambda^{(U)a} = -i U_\rho^b Q^{a,bc} W_{\lambda\rho}^c - \partial_\rho M_{\lambda\rho}^a.$$

$J_\lambda^{(U)a}$ est le courant isotopique du champ $U_\lambda^a$. D'autre part, le courant isotopique du champ $B_\lambda^a$ est [2]

$$J_\lambda^{(B)a} = -\varepsilon^{abc} B_\rho^b G_{\lambda\rho}^c.$$

Le courant isotopique total est alors $J_\lambda^a = J_\lambda^{(U)a} + J_\lambda^{(B)a}$, que conservent les interactions des deux champs : $\partial_\lambda J_\lambda^a = 0$. On démontre encore que

(8) $$\nabla_\lambda \Omega_\lambda^a = 0,$$

ce qui vérifie finalement la compatibilité des interactions $U_\lambda^a - B_\lambda^a$.

A la différence du champ $B_\lambda^a$, la structure du champ $U_\lambda^a$ admet un terme de masse propre, car $U_\lambda^a U_\lambda^a$ est un invariant isotopique. Le lagrangien général des deux champs sera alors

$$(9) \qquad Lm = -\frac{1}{4} W_{\lambda\rho}^a W_{\lambda\rho}^a - \frac{m^2}{2} U_\lambda^a U_\lambda^a - \alpha M_{\lambda\rho}^a G_{\lambda\rho}^a - \beta M_{\lambda\rho}^a M_{\lambda\rho}^a - \frac{1}{4} G_{\lambda\rho}^a G_{\lambda\rho}^a,$$

et les équations des champs

$$(10) \qquad \nabla_\rho W_{\lambda\rho}^a + \varepsilon^{abc} U_\rho^b W_{\lambda\rho}^c + m^2 U_\lambda^a + 2i(\alpha G_{\lambda\rho}^c + 2\beta M_{\lambda\rho}^c)\, Q^{c,ab} U_\rho^b = 0,$$

$$(11) \qquad \partial_\rho G_{\lambda\rho}^a + q\, \varepsilon^{abc} B_\rho^b G_{\lambda\rho}^c = J_\lambda^{(U)a},$$

où

$$J_\lambda^{(U)a} = -i U_\rho^b Q^{a,bc} W_{\lambda\rho}^c - 2\alpha\, \partial_\rho M_{\lambda\rho}^a.$$

Les interactions conservent toujours le courant isotopique total. On déduit d'autre part de l'équation (10)

$$(12) \qquad \nabla_\lambda U_\lambda^a = -im^{-2}\left[\left(\alpha - \frac{1}{2}\right) G_{\lambda\rho}^c + (2\beta - \alpha)\, M_{\lambda\rho}^c\right] Q^{c,ab} W_{\lambda\rho}^b$$
$$+ 4im^{-2}(\beta - \alpha^2)\,[\partial_\rho M_{\lambda\rho}^c Q^{c,ab} U_\lambda^b + \varepsilon^{cde} Q^{c,ab} U_\lambda^b B_\rho^d M_{\lambda\rho}^e],$$

puis, si $\alpha = 2\beta = 1/2$,

$$(13) \qquad \nabla_\lambda U_\lambda^a = 0.$$

Dans le cas $m = 0$, la relation (13) peut également être posée, mais comme une condition supplémentaire afin d'éliminer les composantes scalaires du champ $U_\lambda^a$. Il en est d'ailleurs de même pour le champ $B_\lambda^a$.

Pour un champ $U_\lambda^a$ linéaire correspondant à la définition usuelle de $W_{\lambda\rho}^a$ sans termes non linéaires et à l'absence du second terme dans (6) ou (10), la formulation compatible de l'interaction avec le champ de Yang et Mills est également donnée par le lagrangien L ou L$m$. Mais les interactions non « minimales » introduisent une autre non-linéarité en présence du champ $B_\lambda^a$.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) K. H. Tzou, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2645.
(2) C. N. Yang et R. L. Mills, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.
(3) R. Utiyama, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.

ULTRASONS. — *Relaxation des cavitations de gaz et de vapeur au sein des solutions soumises à un rayonnement ultrasonore.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois** et **Berdj Badilian**, présentée par M. Jean Lecomte.

Vérification de l'hypothèse selon laquelle la relaxation apparaissant dans les liquides ou solutions soumises à un rayonnement ultrasonore représente le passage spontané et périodique de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur.

Un liquide ou une solution, soumis à un rayonnement ultrasonore, peuvent être le siège, dans certaines conditions (puissance ultrasonore, volume, nature, température de la solution, etc.) de phénomènes de relaxation [1].

Pour la commodité de l'expression relative à ce phénomène, deux modes I et II avaient été définis. Il en avait été de même de certains paramètres $P_p$, $P_c$ ou $t_1 = t_2 = t_c$, $P_f$, etc.

Quelques relations de ces paramètres, avec les conditions expérimentales, ont déjà été précisées; mais il restait, en partant de ces résultats et des observations déjà donnés, à établir la théorie de ces relaxations.

Hypothèse. — En partant de la constatation que la courbe de $P_p$, $P_c$ ou $P_f$ en fonction de la température, transposée en fonction de la tension de vapeur ($p_v$) du liquide considéré, était une droite, on a émis l'hypothèse selon laquelle le phénomène de relaxation est en relation directe avec la courbe de tension de vapeur du liquide, et que les passages périodiques du mode I au mode II correspondaient à des oscillations de l'intensité ultrasonore et de la température autour de la courbe de tension de vapeur.

Théorie de la relaxation. — Soient (C) la courbe de tension de vapeur du liquide, soumis au rayonnement ultrasonore (*fig.* 1), $T_0$ la température initiale du liquide, $p_0$ la pression atmosphérique plus la pression hydrostatique au point M considéré. Lorsqu'on applique des ultrasons d'intensité I, la pression dans le liquide subit des variations périodiques $\pm \Delta p$ $(\Delta_p = \pm \sqrt{2 \rho \text{IV}})$. Si la valeur de $\Delta_p$ est telle que le point D soit au-dessus de la courbe de tension de vapeur, on peut considérer que les bulles formées dans cette partie du diagramme, limitée inférieurement par la courbe (C), sont principalement gazeuses. On définit donc cette période de la cavitation de gaz par l'état I. Lorsqu'on veut passer à l'état II (mode II), il faut franchir la courbe de changement d'état. Dans ces conditions les bulles de cavitation formées ne contiennent pratiquement que la vapeur du liquide considéré.

Le mécanisme de la relaxation s'expliquera si l'on tient compte : *a.* de l'effet des bulles à chaque instant : bulles de gaz dans l'état I et bulles de vapeur dans l'état II; *b.* des variations simultanées de la température et de l'intensité ultrasonore, dont la forme et les amplitudes sont rappelées pour les états I et II, par la figure 2.

Mécanisme de la relaxation. — Considérons en même temps les figures 1 et 2. Au point D, une augmentation de température est produite par la friction des bulles de gaz avec les molécules du liquide, et l'intensité ultrasonore augmente lentement par diminution de l'absorption normale, due à la décroissance de la viscosité. Le temps pour atteindre le point A, suivant le chemin DA dépendra alors des conditions du traitement. Au point A, les bulles de gaz sont expulsées, après quelques instants, par les bulles de vapeur qui imposent au liquide un régime vibratoire particulier (les variations de volume des bulles de vapeur étant en phase avec les variations de pression). Aussi les bulles de gaz, qui absorbaient jusque-là

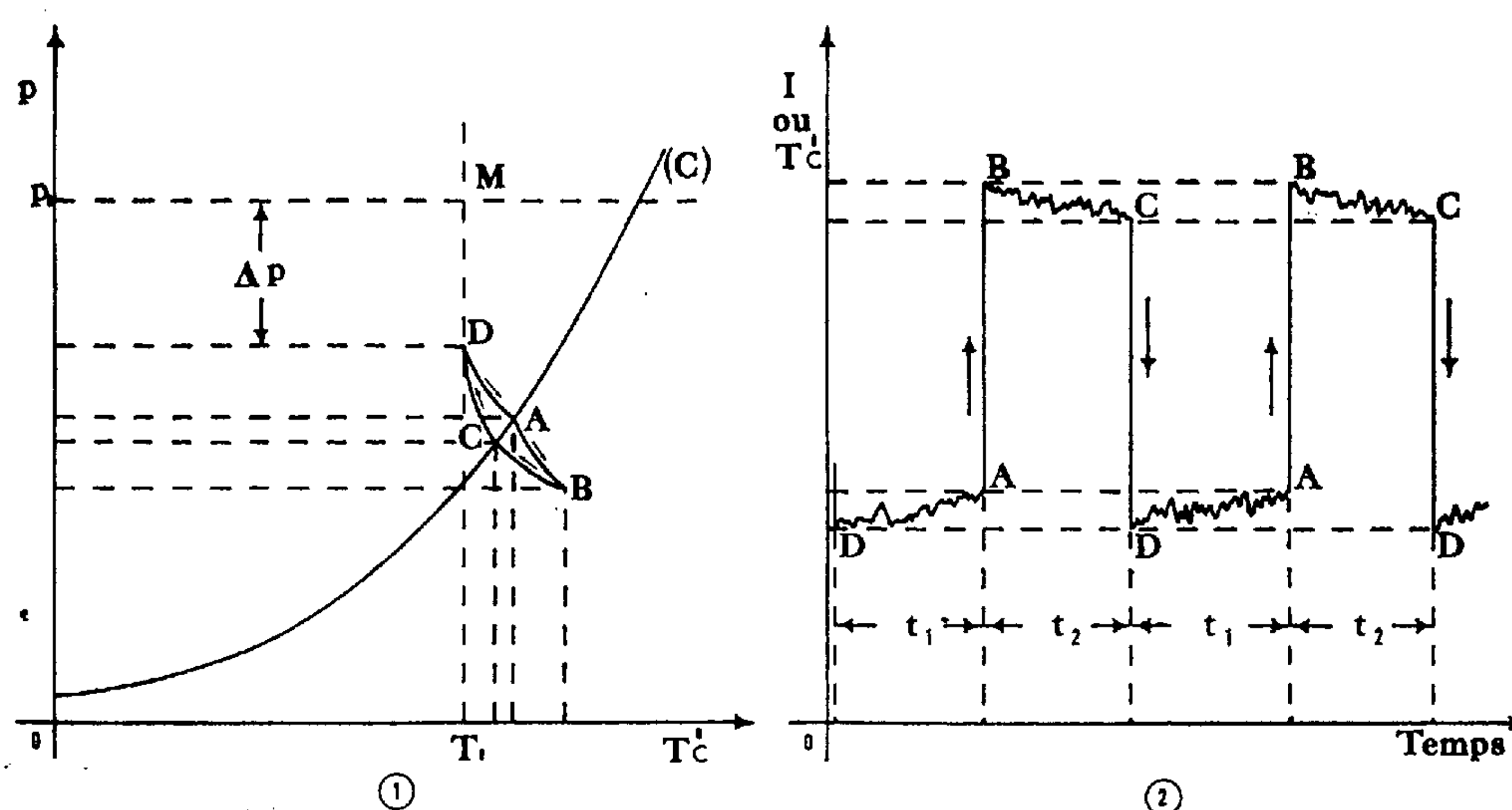



Fig. 1. — Cycle de la relaxation autour de la courbe de tension de vapeur du liquide.

Fig. 2. — Variations simultanées de l'intensité ultrasonore ou de la température enregistrées pendant la relaxation.

de l'énergie ultrasonore pour se développer et limitaient l'intensité ultrasonore, entraînent, par leur brusque disparition au point A, la croissance brutale de celle-ci. Le point B est alors atteint en un temps très court. Le liquide est dans l'état II, l'intensité ultrasonore et la température sont maximales. Deux cas sont possibles :

*a.* l'intensité ultrasonore est suffisamment importante pour que la température de la solution continue de croître, l'accroissement de température ne se trouvant pas contrebalancé par l'énergie calorifique consommée par la vaporisation; dans ce cas, l'état II persiste et la relaxation cesse ($P > P_f$);

*b.* l'augmentation de température est compensée par l'absorption calorifique nécessaire à la vaporisation et, dans ce cas, le point B est un point de rebroussement. L'intensité ultrasonore diminuera par suite de la décroissance de la température, la courbe de changement d'état sera

à nouveau atteinte (point C), et l'on arrivera rapidement au point D, par suite de la disparition brutale de la vaporisation, etc. et le cycle continuera.

Vérification de l'hypothèse. — 1° *Existence de* $P_p$. — On a montré qu'il fallait un $\Delta p$ suffisant ($\Delta p \geq p_0 - p_v$), c'est-à-dire une puissance ultrasonore donnée, pour atteindre la courbe de tension de vapeur du liquide.

2° *Existence de* $t_1 - t_2 - P_c - t_c$, .... — Dans l'état I, le liquide est le siège d'une élévation de température, par suite de la friction des bulles de gaz, ce qui n'a pas lieu dans l'état II où c'est au contraire une absorption de chaleur par la vaporisation. On conçoit donc que, d'un point pris de part et d'autre de la courbe (C), le temps mis pour atteindre la courbe puisse être différent et justifie l'inégalité des durées de $t_1$ et $t_2$, mais aussi que pour des conditions particulières de puissance $P_c$, on ait $t_1 = t_2 = t_c$.

3° *Augmentation de* $P_p$, $P_c$, $P_f$, ..., *avec le volume du liquide.* — Lorsque le volume croît à puissance constante, l'énergie ultrasonore par unité de volume (densité d'énergie) diminue; aussi, pour obtenir la même intensité ultrasonore, une puissance supérieure est nécessaire, d'où l'augmentation des valeurs de $P_p$, $P_c$ et $P_f$.

4° *Diminution de* $P_p$, $P_c$, $P_f$, ... *avec l'augmentation de la concentration en sels de la solution* (diminution de $p_v$ négligeable). — Lorsque la concentration augmente, $\rho$ croît, et d'après $I = (p_0 - p_v)^2/2\rho V$, l'intensité diminue, ainsi que les paramètres $P_p$, $P_c$, $P_f$, ....

5° *Absence d'effets chimiques et de luminescence dans l'état II.* — On sait, qu'en présence de bulles de vapeur, ces effets n'ont pas lieu, probablement par suite d'une diminution de la température interne des bulles.

6° *La relaxation se produit dans certaines limites de pression supérieure et inférieure à la pression atmosphérique*, et définies par la courbe de tension de vapeur du liquide considéré et les conditions de traitement.

Conclusion. — Les relaxations de l'intensité ultrasonore, de la température, du bruit de cavitation, etc., observées dans les solutions soumises à un rayonnement ultrasonore dans certaines conditions, peuvent être résumées sous le même vocable de relaxation des cavitations, puisque ces paramètres dépendent de la cavitation : sa nature (gaz, vapeur), son intensité et ses effets.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) M. Degrois et B. Badilian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 231.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROSTATIQUE. — *Fonction flux d'une couche cylindrique homogène de longueur finie.* Note (*) de M. **Jacques Gélard**, transmise par M. Léopold Escande.

Rappelons tout d'abord, que le flux d'une spire uniformément chargée de densité linéaire $\lambda$ est donné par la formule (¹)

$$F(R, z) = 2\lambda a \left\{ \varepsilon(1+\varepsilon')\frac{\pi}{4} - \frac{z}{2r_1}\left[\varepsilon'\sqrt{1-m^2}\,\mathcal{J}_3(m,k) + \mathcal{J}_1(k)\right]\right\},$$

où $\mathcal{J}_1(k)$ et $\mathcal{J}_3(m,k)$, sont les intégrales de Legendre de 1^re et 3^e espèce :

$$\mathcal{J}_1(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\psi}}, \qquad \mathcal{J}_3(m,k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\psi}\,[1-m^2\sin^2\psi]}$$

et où

$$\varepsilon = \begin{cases} -1 & \text{si } z < 0 \\ 1 & \text{si } z > 0 \end{cases} \qquad \varepsilon' = \begin{cases} -1 & \text{si } R < a \\ 0 & \text{si } R = a \\ 1 & \text{si } R > a \end{cases} \qquad \begin{cases} m = \dfrac{2\sqrt{aR}}{a+R}, \\ -\varepsilon'\sqrt{1-m^2} = \dfrac{a-R}{a+R}, \\ k = \dfrac{2\sqrt{aR}}{r_1}, \\ r_1 = \sqrt{(a+R)^2+z^2}. \end{cases}$$

1. *Cylindre de longueur finie* (*fig.* 1). — En un point P quelconque, le flux $\Phi$ d'un cylindre uniformément chargé peut s'obtenir aisément par

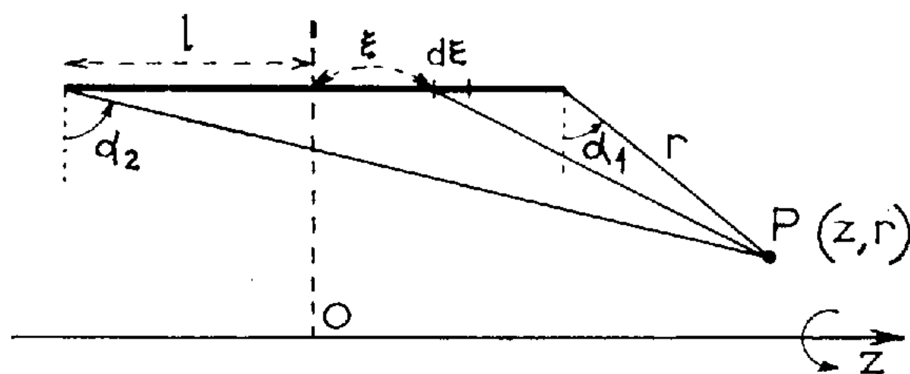



Fig. 1.

intégration du flux élémentaire créé par des spires de largeur $d\xi$ et de densité linéaire $\sigma\, dz$,

$$\Phi(R, z) = \int_{-l}^{+l} F(R, z-\xi)\, d\xi.$$

L'expression $\sqrt{1-m^2}$ étant indépendante de $z$ nous sommes conduits à calculer :

$$\int_{-l}^{+l} \frac{(z-\xi)\,\mathcal{J}_3(m,k)}{r_1(R, z-\xi)}\,d\xi = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{1-m^2\sin^2\psi} \int_{-l}^{+l} \frac{(z-\xi)\,d\xi}{\sqrt{(z-\xi)^2+(a+R)^2-4aR\sin^2\psi}}$$

$$= -r_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sqrt{1-k^2\sin^2\psi}}{1-m^2\sin^2\psi}\,d\psi + r'_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sqrt{1-k'^2\sin^2\psi}}{1-m^2\sin^2\psi}\,d\psi,$$

avec

$$r_1 = \sqrt{(z-l)^2+(a+R)^2}, \qquad k = \frac{2\sqrt{aR}}{r_1};$$

$$r'_1 = \sqrt{(z+l)^2+(a+R)^2}, \qquad k' = \frac{2\sqrt{aR}}{r'_1} = k\frac{r_1}{r'_1}.$$

Or

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sqrt{1-k^2\sin^2\psi}}{1-m^2\sin^2\psi}\,d\psi = \frac{k^2}{m^2}\mathcal{J}_1(k) + \left(1-\frac{k^2}{m^2}\right)\mathcal{J}_3(k, m).$$

De même

$$\int_{-l}^{+l} \frac{(z-\xi)\,\mathcal{J}_1(k)}{r_1(R,\, z-\xi)}\,d\xi = -r_1\mathcal{J}_2(k) + r'_1\mathcal{J}_2(k'),$$

$$\int_{-l}^{+l}(1+\varepsilon')\frac{\pi}{2}\,d\xi = (1+\varepsilon')\,\pi l.$$

Le flux cherché prend donc la forme

$$\Phi = \sigma a\Big\{\varepsilon(1+\varepsilon')\pi l + r_1\mathcal{J}_2(k) - r'_1\mathcal{J}_2(k') + \frac{R^2-a^2}{r_1}\mathcal{J}_1(k)$$
$$-\frac{R^2-a^2}{r'}\mathcal{J}_1(k') + \frac{(z-l)^2}{r_1}\frac{R-a}{R+a}\mathcal{J}_3(m, k) - \frac{(z+l)^2}{r'_1}\frac{R-a}{R+a}\mathcal{J}_3(m, k')\Big\}.$$

On éliminera les constantes $\varepsilon$ et $\varepsilon'$ en passant de l'intégrale $\mathcal{J}_3$ à la fonction $\Lambda_0$ de Heuman [2] :

$$\mathcal{J}_3(k;\, m) = \frac{\pi}{2}\frac{m\Lambda_0(\varphi, k)}{\sqrt{(m^2-k^2)(1-m^2)}}, \qquad \text{avec} \quad \varphi = \sin^{-1}\sqrt{\frac{m^2-k^2}{m^2(1-k^2)}}, \qquad 0<\varphi<\frac{\pi}{2}.$$

Tenant compte alors de la périodicité de la fonction $\Lambda_0$, on peut écrire l'expression analytique de $\Phi$ sous la forme

$$\Phi = \sigma a\Big[r_1\mathcal{J}_2(k) - r'_1\mathcal{J}_2(k') + \frac{R^2-a^2}{r_1}\mathcal{J}_1(k) - \frac{R^2-a^2}{r'_1}\mathcal{J}_1(k)$$
$$-(z-l)\frac{\pi}{2}\Lambda_0(\alpha_1, k) + (z+l)\frac{\pi}{2}\Lambda_0(\alpha_2, k')\Big]$$

$\alpha_1$ et $\alpha_2$ variant de $-\pi/2$ à $3\pi/2$.

Pour $R = a$, il reste simplement :

$$z<l\begin{cases}\Phi_{(+)} = \sigma a\left[\pi(2\varepsilon l - z) + r_1\mathcal{J}_2(k) - r'_1\mathcal{J}_2\left(\frac{kr_1}{r'_1}\right)\right],\\[2mm] \Phi_{(-)} = \sigma a\left[\pi z + r_1\mathcal{J}_2(k) - r'_1\mathcal{J}_2\left(\frac{kr_1}{r'_1}\right)\right];\end{cases}$$

$$z>l \quad \Phi = \sigma a\left[\varepsilon\pi l + r_1\mathcal{J}_2(k) - r'_1\mathcal{J}\left(\frac{kr_1}{r'_1}\right)\right].$$

2. *Cylindre demi-infini* (*fig.* 2). — Un calcul similaire au précédent nous donne

$$\Phi = \sigma a\left[r_1\mathcal{J}_2(k) + \frac{R^2-a^2}{r_1}\mathcal{J}_1(k) - z\frac{\pi}{2}\Lambda_0(\theta, k)\right], \tag{1}$$

avec

$$r_1 = \sqrt{z^2 + (R + a)^2}, \qquad k = \frac{2\sqrt{aR}}{r_1}.$$

Il est alors facile d'en déduire le flux d'un cylindre limité par superposition du flux de deux cylindres demi-infinis de densités respectives + et — et décalés l'un par rapport à l'autre de la longueur 2 $l$.

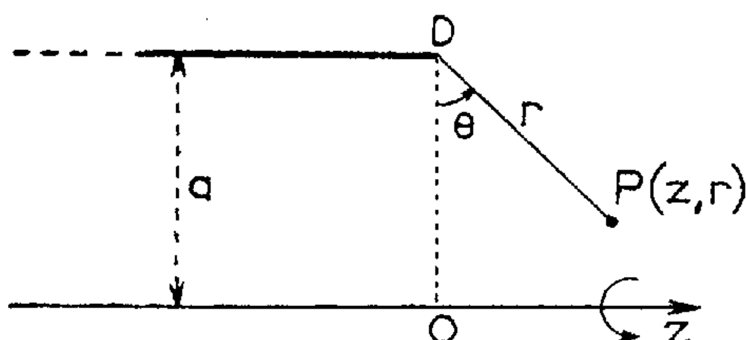



Fig. 2.

De (1), on déduira aisément le développement limité de Φ au voisinage de D en fonction des variables $r$ et $\theta$ (1) :

$$(2) \qquad \Phi = \sigma a^2 \left[ 2 - \frac{r}{a}\cos\theta - \frac{r}{a}\left(\theta \sin\theta - \cos\theta \operatorname{Log}\frac{r}{8a}\right) + \frac{r^2}{8a^2} + \frac{r^2}{4a^2}\cos^2\theta \right.$$
$$- \frac{r^2}{4a^2}\operatorname{Log}\frac{r}{8a} - \frac{r^3}{16a^3}\cos\theta - \frac{r^3}{16a^3}\cos\theta \operatorname{Log}\frac{r}{8a}$$
$$+ \frac{r^3}{16a^3}\cos^3\theta - \frac{3}{64}\frac{r^4\cos^2\theta}{a^4} + \frac{5}{192}\frac{r^4\cos^4\theta}{a^4}$$
$$\left. + \frac{r^4}{128\,a^4}\operatorname{Log}\frac{r}{8a} - \frac{r^4}{32\,a^4}\cos^2\theta \operatorname{Log}\frac{r}{8a} + \frac{3}{512}\frac{r^4}{a^4} \right].$$

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) Notes personnelles, non publiées, de M. Emile Durand.

(2) P. F. Byrd et M. D. Friedman, *Handbook of elliptic Integrals for Engineers and Physicists, Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen*, 67, Springer, Berlin 1954.

FERROÉLECTRICITÉ. — *Sur la modification de certaines propriétés électriques du titanate de baryum fritté, en fonction de la dimension des grains.* Note (*) de MM. **Jorge O. Ciarrapico**, **Andrea Levialdi** et **Maurice Shoijet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Une céramique de titanate de baryum, constituée de grains de 1500 Å de diamètre, présente un déplacement du point de Curie de 30°C et une énergie de polarisation plus élevée, due à l'augmentation des domaines uniques. L'anisotropie de la couche tétragonale ne paraît pas enrober uniformément chaque grain.

En 1954, Käntzig [1] a montré, par diffraction des rayons X ainsi que des électrons, que la couche externe des grains de titanate de baryum est tétragonale jusqu'à 500°C, le rapport $c/a$ des paramètres réticulaires y étant supérieur à celui mesuré dans un monocristal tétragonal à l'état ferroélectrique.

En vue de préciser l'importance de la relation surface : volume sur les propriétés ferroélectriques du titanate de baryum, nous en avons préparé une poudre [2] en séparant la fraction constituée de grains d'environ 1500 Å

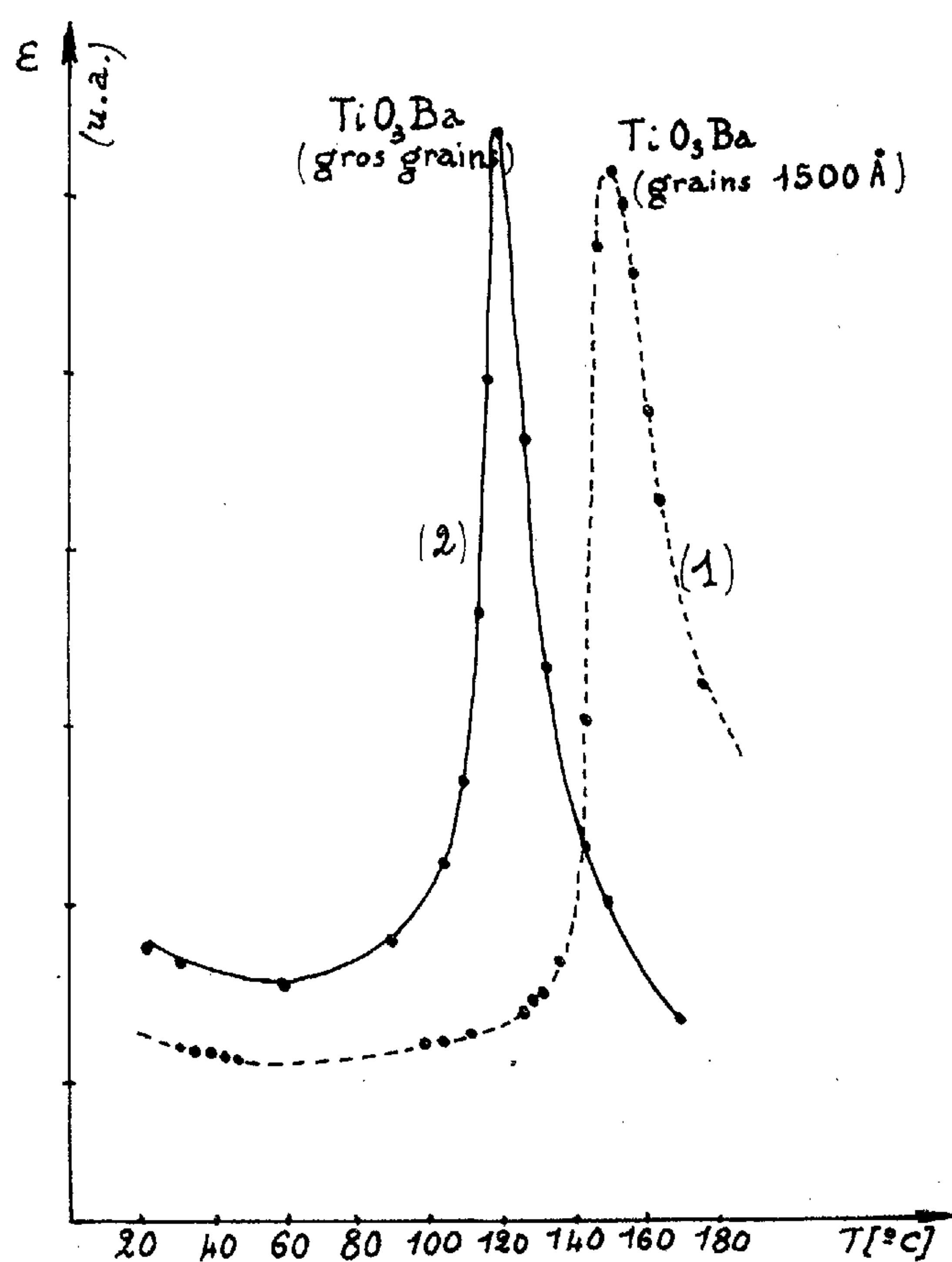



Fig. 1.

de diamètre. Cette séparation a été réalisée au moyen d'une ultracentrifugeuse, et la détermination du diamètre à l'aide d'un microscope électronique. Des pastilles frittées à une température de 1380°C ont été traitées pendant le temps minimal suffisant pour obtenir une résistance mécanique satisfaisante, sans cependant trop augmenter la dimension des microcristaux. C'est une opération délicate, dont nous poursuivons l'étude.

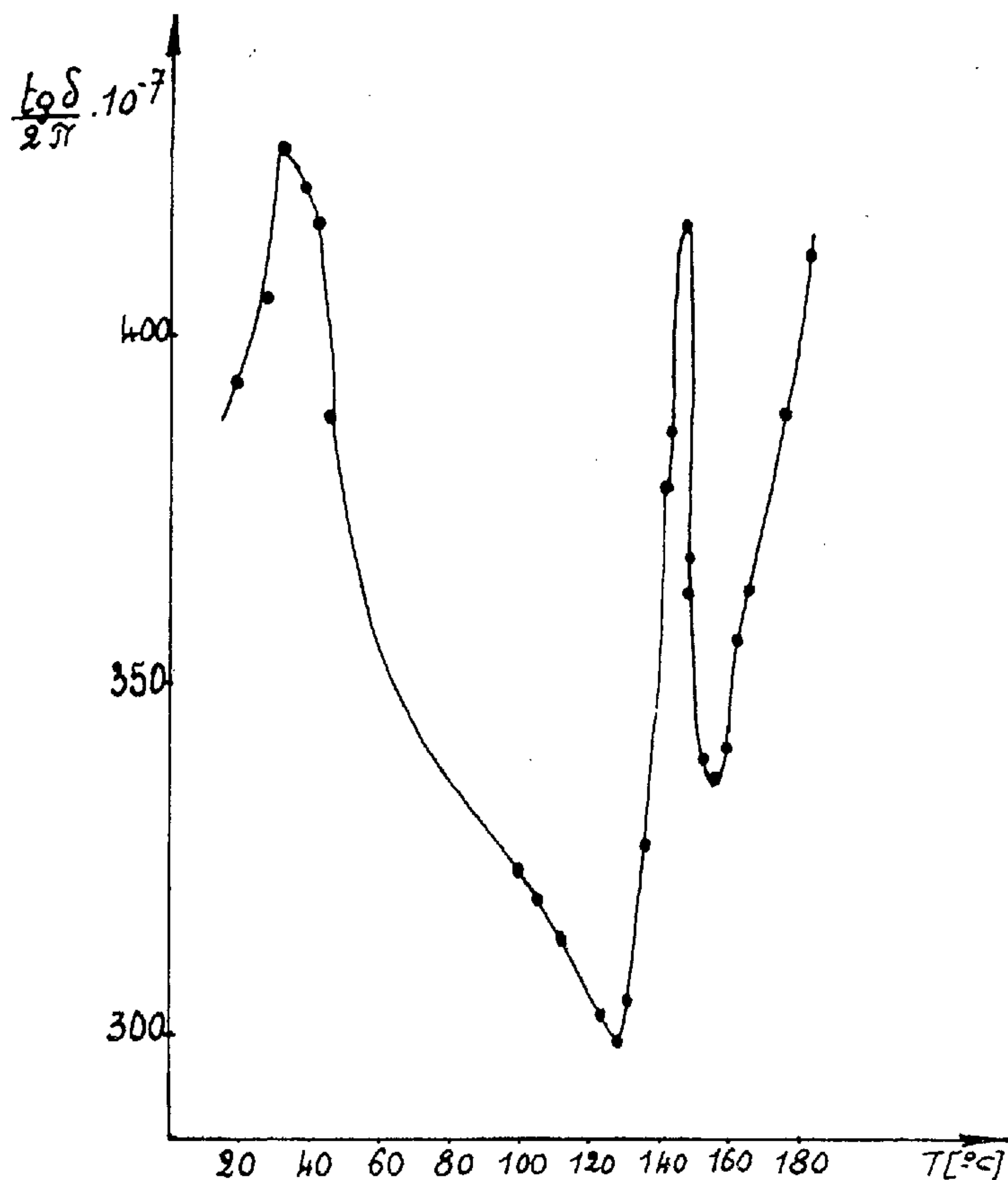



Fig. 2.

A la température ordinaire, la constante diélectrique du matériel ainsi obtenu est 17 000 pF et tg $\delta$ = 0,02. La constante diélectrique se maintient presque sans changement jusqu'à 100°C, avec un faible minimum à 70°C, comme le montre la courbe 1 de la figure 1. En outre, la température de Curie $T_c$, qui, comme on le sait, est de 120°C pour un titanate de baryum normal (courbe 2 de la figure 1), se trouve ici portée à 150°C. L'angle de pertes diélectriques, représenté en fonction de la température dans la figure 2, présente un maximum relatif au voisinage de la température de Curie. Enfin, les phénomènes de vieillissement, caractéristiques des substances ferroélectriques, sont ici plus accentués.

L'étude du cycle d'hystérésis nous a permis de mesurer la valeur de la force coercitive, qui est de 1500 V/cm et celle de la polarisation spon-

tanée, égale à 1,5 $\mu$Cb/cm$^2$. On voit que ces valeurs sont supérieures à celles qu'on observe dans des céramiques industrielles.

Les faits rapportés ci-dessus nous conduisent aux conclusions suivantes :

1° la couche tétragonale possède une constante diélectrique plus grande à la surface des microcristaux que dans les couches profondes;

2° l'augmentation de l'anisotropie diélectrique avec la diminution du diamètre de grain montre que la couche tétragonale n'enrobe pas chaque grain de façon uniforme;

3° l'élévation de la température de Curie est en accord avec une plus grande énergie de polarisation par unité de volume;

4° l'exaltation des effets de l'âge serait due au fait que l'inversion des domaines, par effet du champ intense de la couche tétragonale superficielle, devient plus importante, à mesure que le volume diminue.

D'après cette interprétation, la constante diélectrique et l'angle de pertes doivent présenter des valeurs plus grandes, ce qui est bien confirmé par l'expérience.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) W. Kanzig, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 549.

(2) Ce matériel a été préparé par les « Laboratorios Industriales Fisicoelectricos de Buenos-Aires ».

(*Laboratorio de Semi-conductores, Facultad de Ciencias, Universitad de Buenos-Aires.*)

MAGNÉTISME. — *Variation avec la pression des points de Curie de* Gd *et* $Mn_5Ge_3$, *du point de compensation de* $5Fe_2O_3$, $3Gd_2O_3$. Note (*) de MM. **Daniel Bloch** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit une installation permettant d'étudier la variation des points de transition magnétiques avec la pression; on donne les résultats relatifs au déplacement des points de Curie du gadolinium métallique, de l'alliage $Mn_5Ge_3$ et du point de compensation de $5Fe_2O_3.3Gd_2O_3$.

L'interprétation des propriétés magnétiques, notamment des points de transition, par les théories du champ moléculaire permet de tracer la courbe de variation de l'intégrale d'échange $u$ entre deux atomes magnétiques en fonction de la distance $D - \delta$ entre leurs couches magnétiques [1]. Plusieurs expérimentateurs [2], [3], [4], [5] ont ensuite cherché à préciser l'allure de cette courbe, en déterminant, pour un échantillon donné, l'accroissement de $u$ lorsque $D - \delta$ diminue, par exemple lorsque l'échantillon est soumis à de très grandes pressions hydrostatiques. L'objet de cette Note est de décrire l'appareillage (*fig.* 1) que nous avons mis au point pour étudier la variation des points de transition magnétiques avec la pression et de donner nos premiers résultats expérimentaux (*fig.* 2).

Un multiplicateur de pression [(1), *fig.* 1)], type Basset [6], permet d'obtenir, au moyen d'un liquide, des pressions variables jusqu'à 10 000 atm dans un volume utile d'environ 6 $cm^3$; le liquide comprimé est de l'éther de pétrole. La bombe d'essai (2) est en alliage non magnétique de cuivre à 2 % de béryllium; cet alliage possède, après traitement thermique, une résistance à la rupture d'environ 140 $kg/mm^2$; elle a été calculée pour supporter des pressions jusqu'à 12 000 atm; son rayon intérieur est de 16 mm; le rapport du rayon extérieur sur le rayon intérieur est 2,7. Le dimensionnement de la bombe et des filetages (3), l'exécution des joints Bridgman (4) et des sorties de fils isolées et étanches (5) ont été exécutées suivant les principes de la technique des hautes pressions [6], [7], [8]. Un manomètre, type Bourdon, permet les mesures à 0,5 % près des pressions inférieures à 2 000 atm; les pressions supérieures sont déterminées à 3 % près à partir de la valeur de la résistance d'un fil de manganine préalablement étalonné (6). Une circulation d'eau (7), à température stabilisée, permet de faire varier la température à l'intérieur de l'enceinte entre 0 et 100°C; un soin particulier a été apporté à la réalisation d'un bon comportement calorifique de l'ensemble. La température de l'échantillon est définie à 0°,1 près; elle est mesurée au moyen d'un couple B. T. E.-C. T. E. L'échantillon (8) est placé au centre d'un ensemble de deux enroulements (9) présentant entre eux une mutuelle inductance; la valeur de cette dernière est proportionnelle à la perméabilité de la substance; elle est mesurée par une méthode de zéro au moyen d'un pont

de Harstshorn. La fréquence du champ magnétique appliqué est de 400 Hz, son amplitude de l'ordre de 0,2 Oe. De la variation de la perméabilité avec la température, on déduit la variation du point de transition avec la pression.

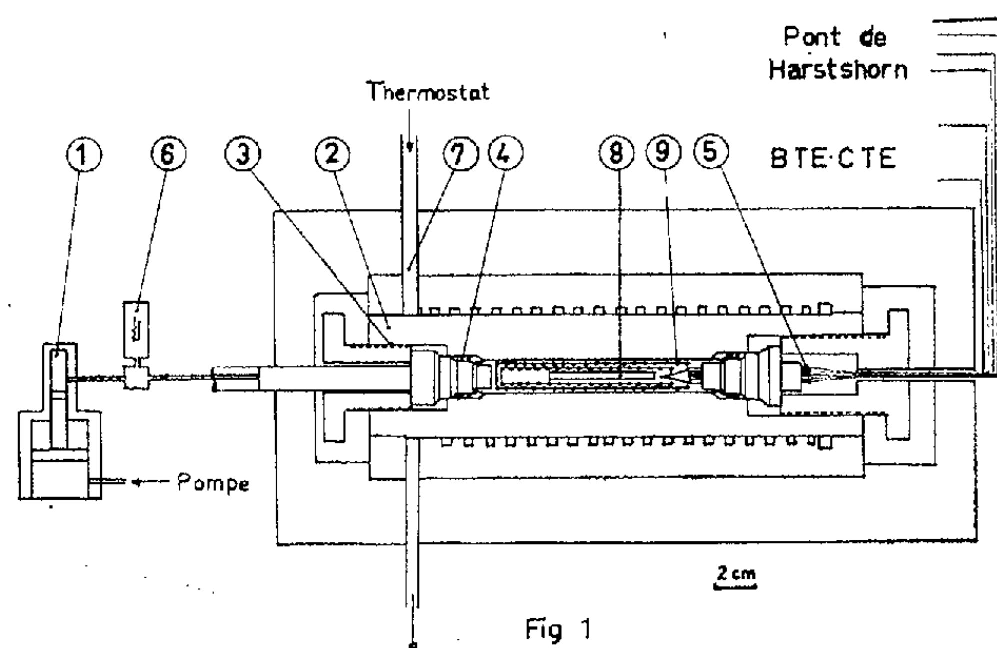


Fig 1

Nous avons étudié les variations de la température de Curie du gadolinium métallique, de l'alliage $Mn_5Ge_3$, de la température de compensation du ferrite de gadolinium $5Fe_2O_3.3Gd_2O_3$, à structure grenat. L'expérience montre qu'au voisinage du point de Curie, les courbes de

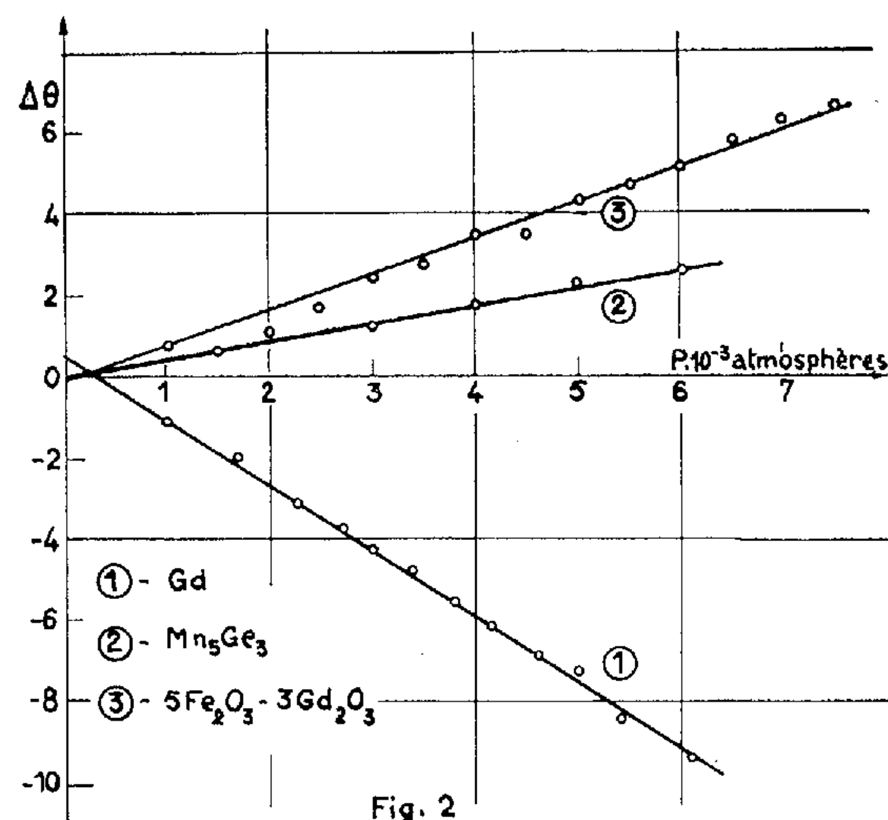


Fig. 2

variation thermique des perméabilités du gadolinium et de $Mn_5Ge_3$ peuvent être représentées par des droites rapidement décroissantes suivies d'un coude accentué; on a convenu de prendre pour définition du point de Curie $\theta_f$ la température à laquelle la droite extrapolée coupe l'axe des températures. Nous trouvons ainsi, pour le gadolinium, à la pression atmosphérique, $\theta_f$ à 21,5°C, en bon accord avec les valeurs antérieures [8], [3]; $\theta_f$ diminue à peu près linéairement lorsque la pression augmente (courbe 1, *fig.* 2), est à 12,15°C pour une pression de 6 080 atm; la pente $d\theta_f/dp$ est

d'environ — 1,55° pour 1 000 atm. Le point de Curie de $Mn_5Ge_3$ ([10]) est à 18,1°C à la pression atmosphérique, à 20,7°C à 6 000 atm; $d\theta_f/dp$ est positif et de l'ordre de + 0,43° pour 1 000 atm (courbe 2, *fig.* 2). Quant au ferrite de gadolinium, on sait ([11]) que son aimantation spontanée s'annule à une température de compensation $\theta_c$, voisine de l'ambiante, pour réapparaître et s'annuler ensuite au point de Curie; la perméabilité passe par un minimum à la température $\theta_c$; sa valeur est de 14,1°C à la pression atmosphérique, de 20,8°C sous 7 500 atm; $d\theta_c/dp$ est de + 0,87° pour 1 000 atm (courbe 3, *fig.* 2).

Par suite du manque de données numériques sur les valeurs des constantes mécaniques de ces substances, nous ne pouvons rattacher quantitativement nos résultats à la courbe ($u$, D — $\delta$). Nous ne donnerons que des remarques qualitatives sur le signe de $d\theta/dp$. Dans ces substances, les distances entre couches magnétiques des atomes proches voisins sont comprises entre 1,39 et 2,27 Å; de l'allure de ($u$, D — $\delta$), on peut s'attendre à ce que $d\theta/dp$ soit positif pour les trois corps considérés; cela est vérifié pour $Mn_5Ge_3$ et $5Fe_2O_3.3Gd_2O_3$; il y a désaccord pour le gadolinium métallique; ce dernier résultat avait déjà été signalé ([3]).

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) L. Néel, *Ann. Phys.*, 5, 1936, p. 232.
(2) F. Ebert et A. Kussman, *Z. Physik.*, 39, 1938, p. 598.
(3) L. Patrick, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 384.
(4) E. J. Kondorsky et V. L. Sedov, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 185.
(5) J. S. Kouvel et R. H. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 435.
(6) J. Basset, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 343.
(7) P. W. Bridgman, *The Physics of high pressure*, G. Bell and Sons, London, 1958.
(8) F. Lazare, J. R. Saurel et B. Vodar, *J. Rech. C. N. R. S.*, 26, 1954, p. 320; J. Robin, *Ibid.*, 47, 1959, p. 89.
(9) F. Trombe, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 385.
(10) R. Fontaine et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 650.
(11) R. Pauthenet, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 424.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Modification apportée à la loi d'approche à la saturation d'un ferromagnétique polycristallin par la présence d'une anisotropie uniaxe superposée.* Note (*) de MM. **Wilfrid Andrä** et **Henri Danan**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Soit, pour un matériau ferromagnétique polycristallin quelconque $F(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ l'énergie magnétocristalline exprimée en fonction des cosinus directeurs $\alpha_i$ ($i = 1, 2, 3$) du vecteur aimantation $I_s$ par rapport à un système d'axes lié aux axes cristallographiques [1]. Dans ce même système d'axes le champ agissant H et la direction préférentielle de l'anisotropie uniaxe superposée sont repérés par leurs cosinus directeurs respectifs $\beta_i$ et $\mu_i$ ($i = 1, 2, 3$).

Dans tout ce qui suit on a intentionnellement laissé de côté les interactions entre cristallites [2] ne cherchant à mettre en évidence que la modification apportée à la loi d'approche à la saturation par la présence de l'anisotropie uniaxe superposée. Ce point de vue se justifie du fait qu'on envisage essentiellement l'application à des couches minces dont les cristallites occupent toute l'épaisseur de la couche.

Si $\theta$ et $\varphi$ désignent les angles du vecteur aimantation $I_s$ avec le champ H et avec la direction préférentielle de l'anisotropie superposée, on a

$$\cos\theta = \sum \alpha_i \beta_i \qquad \text{et} \qquad \cos\varphi = \sum \alpha_i \mu_i$$

d'où l'expression de l'énergie libre totale :

$$(1) \qquad \begin{aligned} E &= F(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) + K^*\left[1 - \left(\sum \alpha_i \mu_i\right)^2\right] - HI_s \sum \alpha_i \beta_i \\ &= \Phi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) - HI_s \sum (\alpha_i \beta_i) \end{aligned}$$

avec la condition $\sum \alpha_i^2 = 1$.

$K^*$ désigne la constante de l'énergie d'anisotropie uniaxe superposée. En remarquant que la direction préférentielle relative à cette énergie est la même pour toutes les cristallites et qu'elle fait avec le champ un angle constant dont le cosinus est donné par $\sum \mu_i \beta_i = a$, on peut alors établir l'expression de la loi d'approche à la saturation lorsque le vecteur aimantation $I_s$ tourne sous l'effet du champ contre les forces dues aux deux énergies d'anisotropie. Le calcul peut s'effectuer par la méthode de Becker et Döring [1] et revient à déterminer le minimum de l'énergie libre E.

Dans l'approche à la saturation les $\alpha_i$ sont très peu différents des $\beta_i$ vers lesquels ils tendent lorsque H tend vers l'infini, de sorte qu'on peut, pour

résoudre le problème, poser ([1]) :

$$\alpha_i = \beta_i + \eta A_i + \eta^2 B_i + \ldots, \qquad \text{avec} \quad \eta = \frac{1}{HI_s}; \tag{2}$$

d'où

$$I = I_s\left(1 - \frac{1}{2}\eta^2 \sum A_i^2 - \ldots\right).$$

L'expression $\sum A_i^2$ se détermine exactement de la même façon que dans le cas classique ([1]) et l'on arrive à

$$A_i = \beta_i \sum \Phi_k \beta_k - \Phi_i, \tag{3}$$

d'où

$$\sum A_i^2 = \sum \Phi_i^2 - \left(\sum \Phi_k \beta_k\right)^2 \tag{4}$$

avec

$$\Phi_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_i}\right)_{\alpha_i = \beta_i} = F_i - 2K^\star\left(\sum \alpha_i \mu_i\right)\mu_i,$$

où l'on a

$$F_i = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha_i}\right)_{\alpha_i = \beta_i}.$$

Le calcul de $\sum \alpha_i \mu_i$ s'effectue, à partir de (2) et (3) en remarquant que $\sum \alpha_i \mu_i$ tend vers $\sum \beta_i \mu_i = a$ lorsque $\eta$ tend vers zéro. Pour simplifier l'expression du résultat on introduit une direction perpendiculaire à H dans le plan contenant H et l'axe préférentiel de $K^\star$, direction définie par ses cosinus directeurs $\gamma_i$ ($i = 1, 2, 3$). On a $\sum \beta_i \gamma_i = 0$ et $\sum \mu_i \gamma_i = \sqrt{1 - a^2}$. On obtient alors

$$\sum A_i^2 = \sum F_i^2 - \left(\sum F_i \beta_i\right)^2 + 4K^\star \frac{\left\{\begin{array}{l} K^\star a^2(1-a^2) - a\sqrt{1-a^2}\sum F_i\gamma_i \\ \quad + (1-a^2)\eta\left(\sum F_i\gamma_i\right)^2[1 - K^\star\eta(1-a^2)] \end{array}\right\}}{[1 - 2K^\star\eta(1-a^2)]^2}. \tag{5}$$

On obtient l'expression valable pour l'ensemble des cristallites en sommant et prenant les moyennes sur la sphère de rayon unité. On trouve d'abord les relations

$$\overline{\sum F_i\gamma_i} = 0,$$

$$\overline{\left(\sum F_i\gamma_i\right)^2} = \frac{1}{2}\left[\overline{\sum F_i^2} - \overline{\left(\sum F_i\beta_i\right)^2}\right];$$

d'où en posant

$$\overline{\sum F_i^2} - \overline{\left(\sum F_i\beta_i\right)^2} = B^2 \qquad \text{et} \qquad \frac{2K^\star}{I_s} = h,$$

$$(6) \qquad I = I_s\left[1 - \frac{B^2}{4I_s^2}\left(\frac{1}{H^2} + \frac{1}{[H - h(1-a^2)]^2}\right) + \frac{a^2(1-a^2)}{2}\,\frac{h^2}{[H - h(1-a^2)]^2}\right].$$

$B^2/2$ n'est autre que le coefficient qui intervient dans la loi d'approche déduite des rotations contre les seules forces magnétocristallines. On peut donc écrire ici directement son expression sous sa forme la plus générale [3] ou se limiter à l'approximation du premier terme [$B^2/2 = (8/105)\,K_1^2$ pour la réseau cubique, $B^2/2 = (4/15)\,K_1^2$ pour le réseau hexagonal].

Enfin on remarque que l'expression (6) se simplifie notablement dans les cas :

$a = 1$, c'est-à-dire axe préférentiel de $K^*$ dirigé suivant la direction du champ, on retrouve évidemment la forme habituelle de la loi d'approche à la saturation.

$a = 0$, c'est-à-dire axe préférentiel de $K^*$ normal à la direction du champ; (6) prend alors la forme

$$I = I_s\left[1 - \frac{B^2}{4I_s^2}\left(\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H-h)^2}\right)\right],$$

forme qui se prête particulièrement bien à des déterminations expérimentales de $K^*$.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) BECKER-DÖRING, *Ferromagnetismus*, Springer-Verlag, Berlin, 1939, p. 168.

(2) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 9, 1948, p. 193.

(3) H. DANAN et R. BARBIER, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 822.

(*Institut für magnetische Werkstoffe, Iéna*
et *Laboratoire Pierre Weiss, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Considérations sur les simplifications pouvant être apportées en magnétostatique au calcul du potentiel vecteur.* Note (*) de M. **Benjamin Robouch**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous définissons les systèmes de coordonnées pour lesquelles le potentiel vecteur $\vec{A}$ peut être rattaché à une seule fonction scalaire dont nous précisons l'équation de définition.

En magnétostatique et dans le vide, nous pouvons exprimer l'induction magnétique $\vec{B}$ en fonction des potentiels vecteur $\vec{A}$ et scalaire U :

$$\vec{B} = -\operatorname{grad} U = \operatorname{rot} \vec{A}, \tag{1}$$

dont les équations de définition sont

$$\Delta U = 0 \qquad \text{et} \qquad \operatorname{rot}\operatorname{rot} \vec{A} = 0.$$

Nous devons, par conséquent, pour définir $\vec{A}$, résoudre simultanément trois équations scalaires. Pour éviter un tel calcul, nous avons cherché à définir les ensembles de systèmes de coordonnées $(q_1, q_2, q_3)$, liés au trièdre orthonormé direct $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$ et dont l'élément de longueur $ds$ est défini par

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{3} (h_i\, dq_i)^2$$

pour lesquels nous pouvons rattacher $\vec{A}$ (ainsi que U), soit à un champ scalaire W, soit à un champ vecteur $\vec{\pi}$ réduit à une seule composante.

1. Si nous rattachons $\vec{A}$ au vecteur de Hertz $\vec{\pi}$, en posant $\operatorname{div} \vec{A} = 0$ et $\vec{A} = \operatorname{rot} \vec{\pi}$, nous obtenons l'équation bien connue pour la définition de $\vec{\pi}$ :

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot} \vec{\pi} - \operatorname{grad}\operatorname{div} \vec{\pi} = 0. \tag{2}$$

Il est aisé de vérifier que pour les systèmes de coordonnées tels que

$$\begin{cases} h_1 = 1, \\ h_2 = h_2(q_2, q_3), \\ h_3 = h_3(q_2, q_3), \end{cases} \tag{3}$$

l'équation (2) peut être identiquement vérifiée en posant

$$\vec{\pi} = \pi \vec{u}_1, \qquad \text{avec} \quad \Delta\pi = 0,$$

et donne simultanément :

$$\vec{A} = \operatorname{rot}(\pi \vec{u}_1) \qquad \text{et} \qquad U = -\operatorname{div}(\pi \vec{u}_1) = -\frac{\partial \pi}{\partial q_1}.$$

Les systèmes de coordonnées permettant une telle simplification sont, outre les coordonnées cartésiennes et cylindriques polaires, tous les systèmes proprement cylindriques dont les éléments sont pris parallèles à $\vec{u}_1$ (vecteur à direction fixe), et dont la définition dans le plan normal à $\vec{u}_1$ se fait à l'aide de coordonnées orthogonales planes quelconques; par exemple : elliptiques, paraboliques, biaxiales, etc.

Tout en admettant une suite importante de systèmes de coordonnées, les conditions (³) restent néanmoins par trop restrictives, et la simplification proposée souvent interdite. Nous avons par conséquent cherché une autre fonction génératrice pour $\vec{A}$.

2. Nous avons rattaché U et $\vec{A}$ à un champ scalaire W, en posant

$$\mathrm{U} = h_1\vec{u}_1 . \operatorname{grad} \mathrm{W}, \qquad \vec{\mathrm{A}} = h_1\vec{u}_1 \wedge \operatorname{grad} \mathrm{W}$$

ce qui implique, pour satisfaire à l'équation (1), l'identité

$$\operatorname{rot}(h_1\vec{u}_1 \wedge \operatorname{grad} \mathrm{W}) + \operatorname{grad}(h_1\vec{u}_1 . \operatorname{grad} \mathrm{W}) \equiv 0.$$

Cette identité est satisfaite si nous avons

$$(4) \qquad \begin{cases} h_1 = h_1(q_2, q_3), \\ h_2 = f(q_1)\, g_2(q_2, q_3), \\ h_3 = f(q_1)\, g_3(q_2, q_3), \end{cases}$$

avec

$$\Delta \mathrm{W} - \frac{2}{f h_1^2} \frac{\partial \mathrm{W}}{\partial q_1} \frac{\partial f}{\partial q_1} = 0.$$

Les conditions (4) englobent les conditions (3) et permettent d'y adjoindre entre autres, les systèmes de coordonnées orthogonales dont deux déplacements ($dq_2$, $dq_3$) en un point quelconque de l'espace définissent un plan passant toujours par une droite fixe de l'espace, et dont la troisième coordonnée $q_1$ ($= \Phi$) définit l'orientation dudit plan autour de cette droite considérée comme axe, c'est-à-dire que nous avons

$$d\mathrm{S}^2 = ds^2_{\text{plan}}(q_2, q_3) + r^2(q_2, q_3)\, d\varphi^2.$$

Pour de tels systèmes (exemple : coordonnées cylindriques polaires, sphériques, toroïdales, elliptiques, paraboloïdales, etc.) nous avons : $f(q_1) = 1$ et W solution de l'équation de Laplace.

Nous tenons à rappeler ici le calcul fait par M. Durand (¹) pour retrouver la fonction de Borgnis à partir d'une équation du troisième ordre, ramenée à une équation du deuxième ordre pour $h_1 = 1$ et $h_2/h_3 = \mathrm{F}(q_2, q_3)$, calcul dont nous nous sommes inspiré pour la présente étude.

(*) Séance du 5 février 1962.

(¹) *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1956.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur une méthode d'étude de circuits paramétriques à l'aide de courants de réaction.* Note (*) de M. **Mithat Idemen**, présentée par M. Louis de Broglie.

On rappelle que l'élément passif appelé capacité non linéaire est caractérisé par la relation suivante entre la différence de potentiel $v$ et le courant $i$ :

$$i(t) = \frac{d}{dt} f[V(t)].$$

La fonction $f(V)$ est supposée analytique. L'artifice d'une capacité ordinaire disposée en parallèle permet d'autre part de faire $f(0) = f'(0) = 0$.

Nous exposerons une méthode d'étude pour un circuit comportant de tels éléments ainsi que des éléments linéaires; cette méthode serait applicable par dualité à un circuit comprenant des inductances non linéaires.

Les diverses sources externes d'excitation seront représentées par des courants connus, $I_\alpha(t)$ arrivant aux divers nœuds $\alpha$; nous conviendrons de remplacer également les éléments non linéaires par des courants $J_\alpha(t)$ que nous appellerons courants de réaction; ces $J_\alpha(t)$ sont calculables en fonction des tensions $V_\alpha(t)$ des nœuds, mais ne seront pas explicités pour le moment.

Soit $\omega_l$ les diverses pulsations présentes dans le régime du circuit : elles sont par exemple de la forme $n\omega_p + m\omega$ ($n$, $m$ entiers) si les sources externes comportent un ou plusieurs « pompages » de pulsations $k\omega_p$ ($k$ entier ou zéro) et un « signal » de pulsation $\omega$, en supposant un rapport $\omega/\omega_p$ irrationnel ([1]). L'indice $l = 0$ sera assigné à la fréquence zéro : $\omega_0 = 0$.

Le circuit apparaît alors comme étant un réseau linéaire excité par les courants $I_\alpha(t)$ et $J_\alpha(t)$, de sorte qu'on peut lui appliquer la méthode de résolution des nœuds. $Y_{\alpha\beta}(\omega_l)$ désignant des admittances connues associées à chaque paire de nœuds $\alpha$, $\beta$; $I_{\alpha l}$, $J_{\alpha l}$ étant les amplitudes complexes des composantes de pulsation $\omega_l$ présentes respectivement dans $I_\alpha(t)$, $J_\alpha(t)$, nous pouvons écrire pour chaque pulsation $\omega_l$ :

$$\left.\begin{array}{l} Y_{11}(\omega_l)V_1 - Y_{12}(\omega_l)V_2 - \ldots = I_{1l} + J_{1l} \\ -Y_{21}(\omega_l)V_1 + Y_{22}(\omega_l)V_2 - \ldots = I_{2l} + J_{2l} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \qquad (l = 0, 1, \ldots, L),$$

c'est-à-dire en notation matricielle:

$$\mathbf{Y}(\omega_l)\mathbf{V}_l = \mathbf{I}_l + \mathbf{J}_l \qquad (l = 0, 1, \ldots, L). \tag{1}$$

On démontre la propriété suivante : les courants de réaction n'ont pas de composante de fréquence zéro, soit $\mathbf{J}_0 = 0$ d'où résulte immédiatement suivant (1) :

$$\mathbf{V}_0 = \mathbf{Y}^{-1}(0)\mathbf{I}_0.$$

Cette équation nous permet de calculer les composantes continues des tensions des divers nœuds, et ces quantités sont nulles dans le cas particulier où les courants externes $I_\alpha(t)$ n'ont pas de composantes continues.

La connaissance des $V_{\alpha 0}$ nous permet de développer éventuellement les fonctions $f(V)$ au voisinage, non pas de o, mais de $(V_{\alpha 0} - V_{\beta 0})$ ce qui facilitera le calcul des $J_{\alpha l}$. Prenons par exemple, comme caractéristique de la capacité non linéaire se trouvant entre les nœuds $\alpha$ et $\beta$ :

$$f_{\alpha\beta}(V) = (V_0 + v)^{-\nu}$$

$V_0$ et $V$ étant respectivement $(V_{\alpha 0} - V_{\beta 0})$ et $V = V_0 + v = V_\alpha(t) - V_\beta(t)$. Si $|v| \ll |V_0|$ on écrit

$$f_{\alpha\beta}(V) \simeq \frac{1}{V_0^\nu} - \nu \frac{v}{V_0^{\nu+1}} + \frac{\nu(\nu+1)}{2} \frac{v^2}{V_0^{\nu+2}},$$

le premier terme n'intervient pas à cause de la dérivation et le second peut être représenté par une capacité linéaire, supposons

$$f_{\alpha\beta}(V) \to \frac{1}{2} \Gamma_{\alpha\beta} v^2, \qquad \Gamma_{\alpha\beta} = \frac{\nu(\nu+1)}{(V_{\alpha 0} - V_{\beta 0})^{\nu+2}},$$

l'expression des $J_{\alpha l}$ en résulte aisément :

$$J_{\alpha l} = -\frac{j}{2} \sum_{\beta, q} \Gamma_{\alpha\beta}\, \omega_q (V_{\alpha q} - V_{\beta q})(V_{\alpha, l-q} - V_{\beta, l-q}) \qquad (q \neq l).$$

Nous allons donner une méthode de résolution des équations (1) par approximations successives valables si du moins les réactions sont assez faibles.

Les matrices $\mathbf{J}_l$ sont des fonctions connues des $\mathbf{V}_l$ de sorte qu'on peut écrire

$$(2) \qquad \begin{cases} \mathbf{V}_l = \mathbf{A}_l + \mathbf{B}_l, \\ \mathbf{B}_l = \mathbf{C}_l(\mathbf{V}_0, \mathbf{V}_1, \ldots, \mathbf{V}_L) \qquad (l = 0, 1, \ldots L), \end{cases}$$

$\mathbf{A}_l$ et $\mathbf{C}_l$ étant

$$\mathbf{A}_l = \mathbf{Y}^{-1}(\omega_l)\,\mathbf{I}_l, \qquad \mathbf{C}_l = \mathbf{Y}^{-1}(\omega_l)\,\mathbf{J}_l.$$

$\mathbf{V}_l$ et $\mathbf{B}_l$ sont les inconnues.

Considérons les suites

$$\begin{aligned} &\mathbf{V}_l^{(1)} = \mathbf{A}_l, \\ &\mathbf{B}_l^{(1)} = \mathbf{C}_l(\mathbf{V}_0, \mathbf{V}_1^{(1)}, \ldots, \mathbf{V}_L^{(1)}) \qquad (l = 1, \ldots, L), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ &\mathbf{V}_l^{(p)} = \mathbf{A}_l + \mathbf{B}_l^{(p-1)}, \\ &\mathbf{B}_l^{(p)} = \mathbf{C}_l(\mathbf{V}_0, \mathbf{V}_1^{(p)}, \ldots, \mathbf{V}_L^{(p)}) \qquad (l = 1, \ldots, L;\ p = 1, 2, \ldots). \end{aligned}$$

On démontre les deux propriétés :

I. Si la suite $\mathbf{V}_l^{(p)}$ a une limite $\mathbf{V}_l$, cette limite est une solution du système (2).

II. La suite $\mathbf{V}_l^{(p)}$ a une limite bien définie si $2\,\mathrm{L}n\mathrm{M}$ est plus petit que l'unité pour toutes les valeurs $\mathrm{V}_{\alpha l}^{(p)}$. $n+1$ désigne ici le nombre des nœuds du circuit; M est défini par l'inégalité

$$\left\|\frac{\partial \mathbf{C}_l}{\partial \mathrm{V}_{\alpha k}}\right\| \leq \mathrm{M} \qquad (l,\, k = 1,\, \ldots,\, \mathrm{L};\ \alpha = 1,\, \ldots,\, n).$$

(M est une borne supérieure des modules des éléments de la matrice $\partial \mathbf{C}_l/(\partial \mathrm{V}_{\alpha k})$.

Si M est assez petit, il suffira de s'arrêter à $p = 2$ ou 3 pour obtenir une approximation satisfaisante.

La condition $2\,\mathrm{L}n\mathrm{M} < 1$ peut être remplacée dans certains cas par la suivante, moins restrictive : $\mathrm{L}'\,n'\,\mathrm{M} < 1$, $\mathrm{L}'$ et $n'$ étant certains nombres inférieurs respectivement à $2\mathrm{L}$ et $n$.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) J. M. Manley et H. E. Rowe, *Proc. Inst. Rad. Engers*, 44, n° 7, 1956, p. 904.

(*Laboratoire d'électronique de la Sorbonne*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses*.)

ÉLECTRONIQUE. — *Pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans le cuivre, l'argent et l'or.* Note (*) de MM. **Claude Gout**, **Ferdinand Pradal** et **René Simon**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs ont repris l'étude des pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans les trois métaux : Cu, Ag, Au, afin de rechercher les causes des différences considérables qui existent parmi les valeurs publiées. Un grand rôle est joué par la contamination; celle-ci est atténuée en portant les échantillons à 300°C. Les résultats obtenus dans ces conditions sont présentés; les spectres se composent de raies fines, qui ne sont plus séparées si l'échantillon est contaminé.

Les mesures concernant les pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans les trois métaux Cu, Ag, Au ont fait l'objet de nombreux travaux (1), (2). Le désaccord entre les divers expérimentateurs est frappant et seules des différences dans les conditions expérimentales peuvent l'expliquer. Nous avons essayé de mettre en évidence le rôle de la contamination des échantillons, particulièrement gênante dans le cas de l'argent et de l'or, pour lesquels les pertes caractéristiques sont peu intenses.

L'étude expérimentale des spectres caractéristiques des trois métaux a été reprise, par transmission, avec le spectrographe magnétique déjà décrit (2), dans lequel nous avons augmenté la dispersion en modifiant l'inclinaison des pièces polaires par rapport au faisceau électronique.

Les échantillons sont des films minces (épaisseur moyenne : 400 Å) obtenus par évaporation thermique sur des cristaux de NaCl fraîchement clivés. Le porte-objet permet le chauffage des films et la mesure de la température. Celle-ci était de l'ordre de 300°C en cours d'examen des spectres. Le diagramme de diffraction peut être observé à tout moment pendant l'expérience, ce qui permet le contrôle de l'état cristallin et du degré de contamination ou d'oxydation de l'objet.

Les résultats que nous présentons correspondent à des électrons incidents de 20 keV pour le cuivre et l'argent, de 30 keV pour l'or.

Résultats expérimentaux. — 1. *Cuivre.* — Le spectre présente des raies correspondant à des pertes d'énergie de 7,8, 11,5, 19,2 et 28 eV. La première de ces raies (*fig.* 1) est peu intense par rapport aux trois autres et la détermination du maximum est peu précise. Le tableau I montre le bon accord de nos résultats, compte tenu des erreurs de mesure, avec ceux de Marton et Leder (1) et ceux de Powell (3).

La perte de 7,8 eV peut provenir d'oscillations collectives de fréquence réduite par effet de surface (4). La perte de 11,5 eV pourrait être due à l'excitation d'un plasmon ($\hbar\omega_p = 10{,}8$ eV. Powell ne trouve pas de raies à cette valeur, ce qui peut s'expliquer par les conditions dans lesquelles il opère : par réflexion et avec des électrons de faible énergie (750 à 1500 eV); dans ce cas l'effet de surface doit être prépondérant, ce qui peut favoriser les oscillations réduites par rapport aux oscillations en volume. Dans cette

hypothèse, les deux autres pertes d'énergie de 19,2 et 28 eV seraient dues à des transitions électroniques, la seconde pouvant aussi correspondre, comme le suggère Powell, à des électrons ayant perdu successivement 78, et 19,2 eV.

Tableau I. — *Cuivre.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nos résultats (eV)... | - | 7,8 | 11,5 | 19,2 | 28 |
| Marton et Leder... | - | 6,9 | 11,3 | 19,6 | - |
| Powell........... | 4,4 | 7,2 | - | 19,9 | 27,1 |

Tableau II. — *Argent.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nos résultats...... | 4,2 | 8 | 18,5 | 27,3 | 35 |
| Watanabe........ | 3,4 | 8 | 17,5 | 25 | 34 |

Tableau III. — *Or.*

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nos résultats...... | 7,2 | 13 | 17,7 | 28,3 | 37,5 | 49 | 70 |
| Watanabe........ | 6,5 | - | 17,5 | 25 | 34 | 50 | 62 |

2. *Argent.* — Les raies sont bien définies, quoique peu intenses (*fig.* 2). Elles sont situées à 4,2, 8, 18,5, 27,3 et 35 eV. Le tableau II montre le bon accord avec les mesures de Watanabe [5]. L'origine collective de la perte d'énergie voisine de 4 eV a été mise en évidence par des méthodes optiques [6], [7].

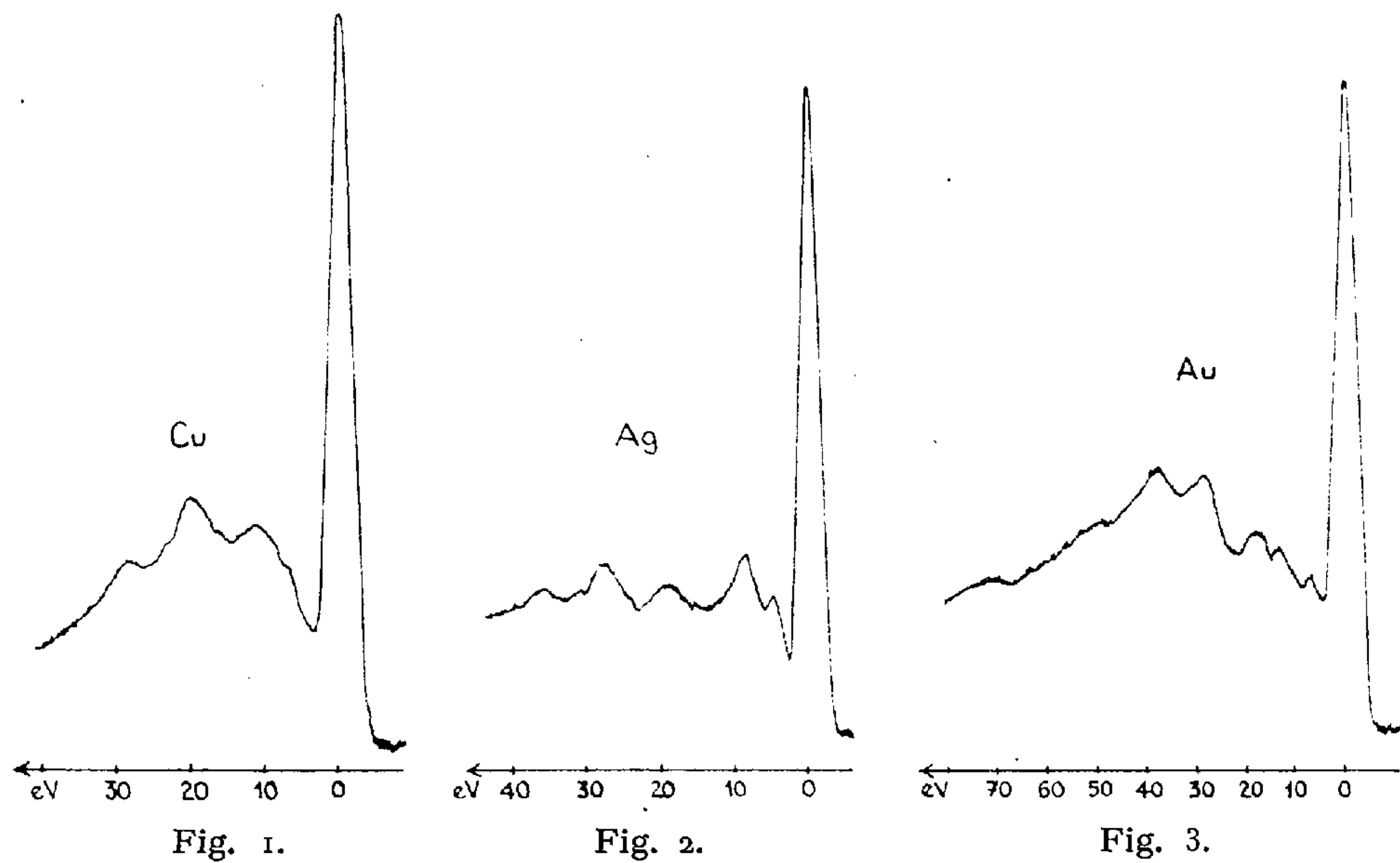



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

3. *Or.* — Nous trouvons des raies fines à 7,2, 13, 17,7, 28,3 et 37,5 eV, puis deux raies diffuses autour de 49 et 70 eV (*fig.* 3). La position des raies et leur nombre correspondent assez bien aux valeurs données par Watanabe

(tableau III), à l'exception de la perte de 13 eV qui ne figure pas dans ses résultats. Il semble difficile de mettre directement en évidence l'origine collective de l'une des raies du spectre.

Conclusion. — Pour les trois métaux étudiés, les spectres obtenus sans chauffer les échantillons comprenaient des raies intenses et très diffuses, alors qu'avec les échantillons portés à 300°C, les raies sont fines et peu intenses. La présence d'une couche de contamination à froid ne fait donc pas de doute. Par ailleurs, les maximums, des raies larges et intenses se situaient entre 22 et 25 eV ([2]); le spectre caractéristique du carbone présentant un maximum intense voisin de 25 eV, il est permis de supposer que la couche de contamination est essentiellement une couche de carbone.

Les divergences qui existent entre les différents auteurs quant aux spectres caractéristiques des trois métaux Cu, Ag, Au, doivent s'atténuer lorsque des précautions sont prises pour éviter la contamination.

Il faut cependant tenir compte, dans la comparaison des résultats, des conditions d'expérience qui peuvent favoriser les effets de surface : couche d'oxyde, oscillations réduites.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) L. Marton, L. B. Leder et H. Mendlowitz, *Advances in Electronics and electron physics*, 7, 1955.

([2]) F. Pradal, *Thèse*, Toulouse, 1959.

([3]) C. J. Powell, *Proc. Phys. Soc.*, 76, 1960, p. 593.

([4]) R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 874.

([5]) H. Watanabe, *J. Electron Microscopy.*, 4, 1956, p. 24.

([6]) W. Steinmann, *Phys. Rev. Letters*, 5, n° 10, 1960, p. 470.

([7]) R. W. Brown, P. Wessel et E. P. Trounson, *Phys. Rev. Letters*, 5, n° 10, 1960, p. 472.

*(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)*

ÉLECTRONIQUE. — *Variante simple de la méthode d'intégration graphique de l'équation aux oscillations de relaxation.* Note (*) de MM. **René Marchandeau** et **Jean Moussiegt**, transmise par M. Louis Néel.

La diode à effet-tunnel possède une caractéristique statique « courant tension » dont la forme est comparable à celle de la cubique utilisée par B. Van Der Pol dans sa célèbre théorie des oscillations [1]. Incorporée à un circuit à self-inductance, avec un condensateur branché entre ses bornes, elle se comporte dans un certain domaine de tension comme une résistance négative permettant l'entretien d'oscillations.

Le montage (*fig.* 1) satisfait aux équations

$$E - v - ri' - L\frac{di'}{dt} = 0, \tag{1}$$

$$i' = i(v) + C\frac{dv}{dt}; \tag{2}$$

où $i(v)$ est la fonction représentant la caractéristique statique.

*On suppose qu'en régime variable, la diode a toujours un fonctionnement instantané défini par un point de la caractéristique statique.*

En vue de vérifications expérimentales, il est intéressant de connaître la *caractéristique dynamique* $i'(v)$, ces deux grandeurs $i'$ et $v$ pouvant par exemple s'observer à l'oscilloscope cathodique.

Nous avons imaginé une nouvelle méthode graphique d'intégration donnant directement $i'(v)$.

En écrivant $di'/dt = (di'/dv)\,(dv/dt)$ et en prenant la valeur du second facteur dans l'équation (2), l'équation (1) se transforme en

$$\frac{L}{C}\frac{di'}{dv} = \frac{E - v - ri'}{i' - i(v)}. \tag{3}$$

Cette équation montre que les courbes intégrales ne dépendent de L et C que par leur rapport. Elle fournit en chaque point P ($v$, $i'$) la pente de la tangente à la courbe intégrale qui y passe.

Une construction géométrique très simple fournit un petit élément de cette courbe en P en opérant les changements de variables et de paramètres suivants :

$$\sqrt{\frac{L}{C}}\,i = y, \qquad v - E = x;$$

$$\sqrt{\frac{L}{C}}\,i' = y', \qquad r\sqrt{\frac{C}{L}} = \alpha.$$

L'équation devient

$$\frac{dy'}{dx} = \frac{x + \alpha y'}{y(x) - y'}. \tag{4}$$

Dans le plan $(x, y')$, la droite $x = -\alpha y'$ correspond à la droite de charge $i' = (E - v)/r$.

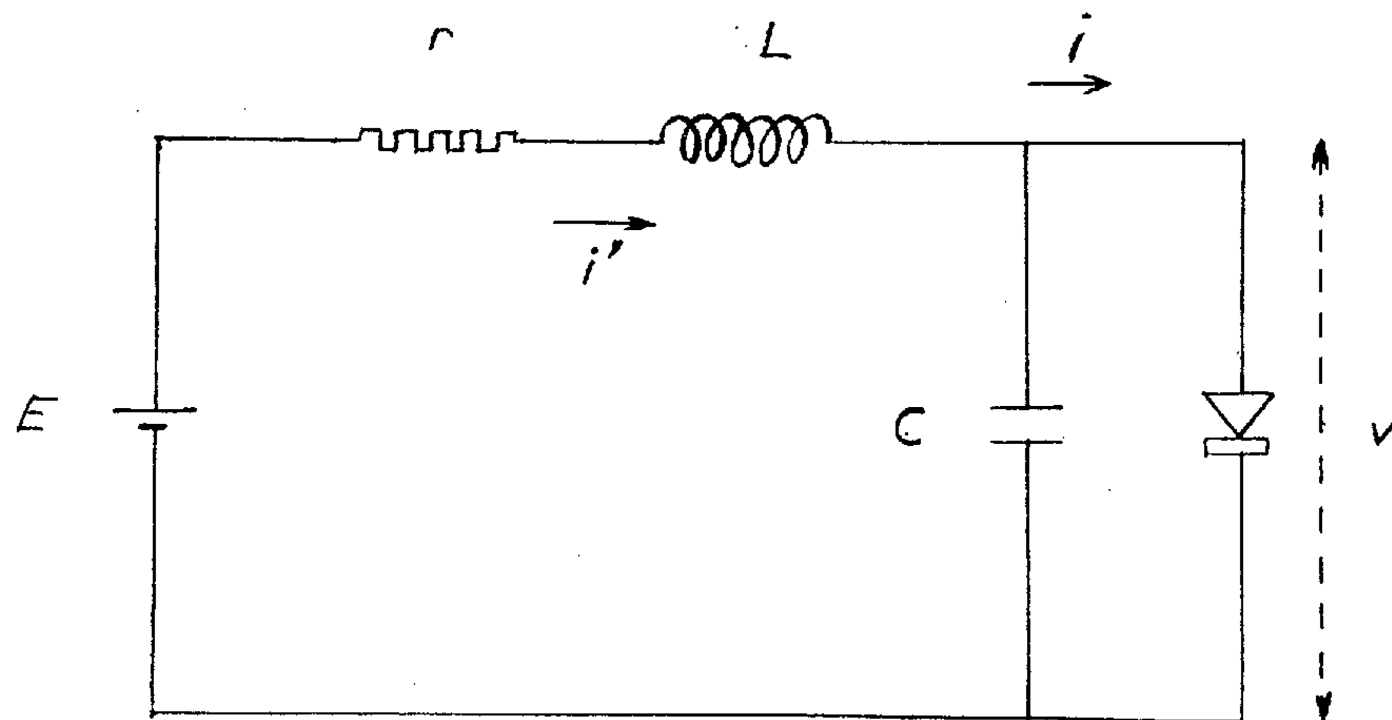



Fig. 1.

Pour avoir l'élément de courbe intégrale en un point P, on trace les parallèles PH et PK aux axes O$x$ et O$y'$, jusqu'à la droite de charge et à la caractéristique statique, respectivement (*fig.* 2). D'après (4) :

$$\frac{dy'}{dx} = \frac{\overline{HP}}{\overline{PK}}.$$

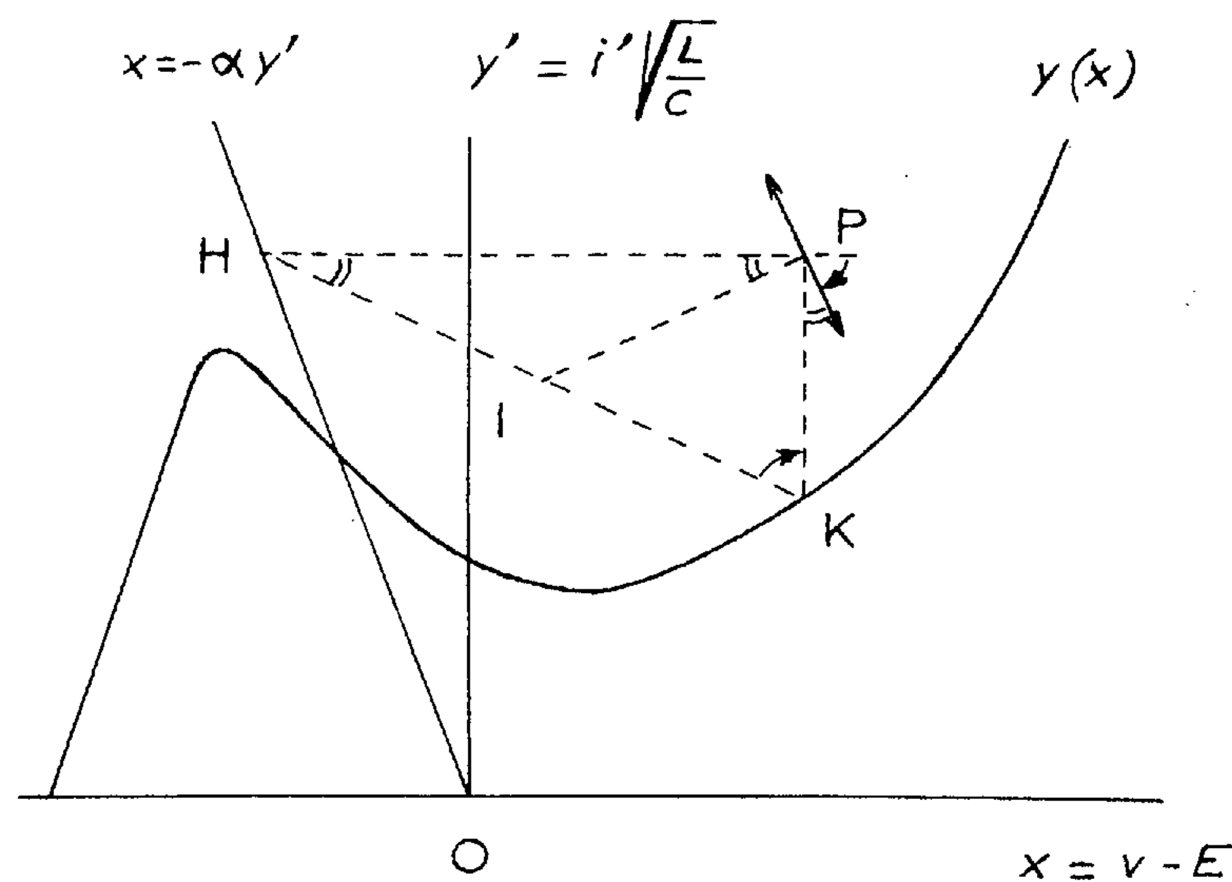



Fig. 2.

En conséquence, la droite joignant P au milieu I de HK est la normale à la courbe intégrale en P. Pratiquement, on obtient un élément de cette courbe en traçant un petit arc de cercle de centre I et de rayon IP.

On notera que, d'après (4), la tangente à la caractéristique dynamique a une pente nulle sur la droite de charge et une pente infinie sur la caractéristique statique.

A. Liénard [2] a indiqué une méthode du même genre, devenue classique, mais dans le plan de coordonnées $v$ et $(1/\omega)(dv/dt)$, où $\omega$ est une constante. Elle exige une intégration préalable de l'équation $i = f(v)$ de la caractéristique statique. De là, on passe à $v(t)$.

Dans notre méthode, cette dernière fonction est obtenue à partir de $i'(v)$ par une seconde intégration graphique, grâce à l'équation (2) : $C(dv/dt)$ est la différence des ordonnées $i'(v)$ et $i(v)$.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) B. VAN DER POL, *Phil. Mag.*, 2, 1926, p. 978-992; *Onde Électrique*, 9, 1930, p. 245-256 et 293-312.

(2) A. LIÉNARD, *Rev. gén. Électr.*, 23, 1928, p. 901-912 et 946-954.

(*École d'Ingénieurs Électroniciens, chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Étude d'un multivibrateur à haut pouvoir de division.* Note de MM. **César Curie** et **Robert Delsol**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs ont proposé, lors d'une Note précédente [1] un emploi particulier du multivibrateur bistable, pour diviser en fréquence, un signal périodique. Afin d'augmenter le rapport de division et améliorer la stabilité, il est intéressant d'apporter deux modifications au montage symétrique, décrit dans cette Note précédente.

L'utilisation d'un multivibrateur bistable pour diviser en fréquence un signal périodique a conduit [1] à prendre pour la capacité de commutation la valeur $C_K$ telle que

$$C_K R_{eq} = n T_0.$$

avec

$$R_{eq} = \frac{(R_{C_s} + R_B) R_K}{R_{C_s} + R_B + R_K} \# \frac{R_B R_K}{R_B + R_K} \quad (fig.\ 1).$$

Toutefois, à partir d'un certain rapport de division on observe, en diminuant l'amplitude des impulsions de commande, que la période du signal de sortie passe de la valeur $2kT_0$ à $(2k+1)T_0$, au lieu de passer normalement à $(2k+2)T_0$ comme l'illustrent les figures 2 et 3.

Amélioration de la stabilité. — Il est donc apporté deux modifications au montage multivibrateur bistable, afin d'accroître la stabilité :

1° *Dissymétrisation du circuit :*

Tr 1 sera un transistor à grand gain en courant;

Tr 2 sera un transistor à petit gain.

La constante de temps de la courbe $V_{B_2}(t)$ sera prise petite devant celle de $V_{B_1}(t)$. Pratiquement, si l'on veut diviser au maximum par $n+1$, on prendra

$$C_{K_1} R_{1eq} = n T_0 \qquad \text{et} \qquad C_{K_2} R_{2eq} \leqq T_0.$$

Les périodes du signal de sortie qu'on obtient ont donc maintenant les valeurs

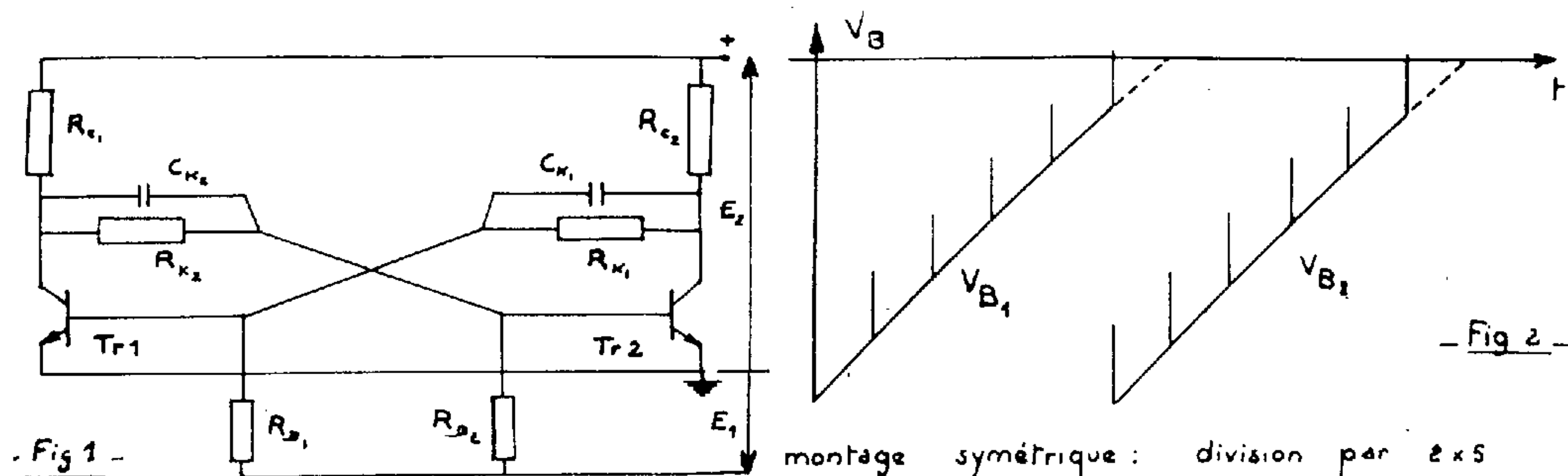
$$T = (k+1) T_0, \qquad \text{avec} \quad 1 \leqq k \leqq n.$$

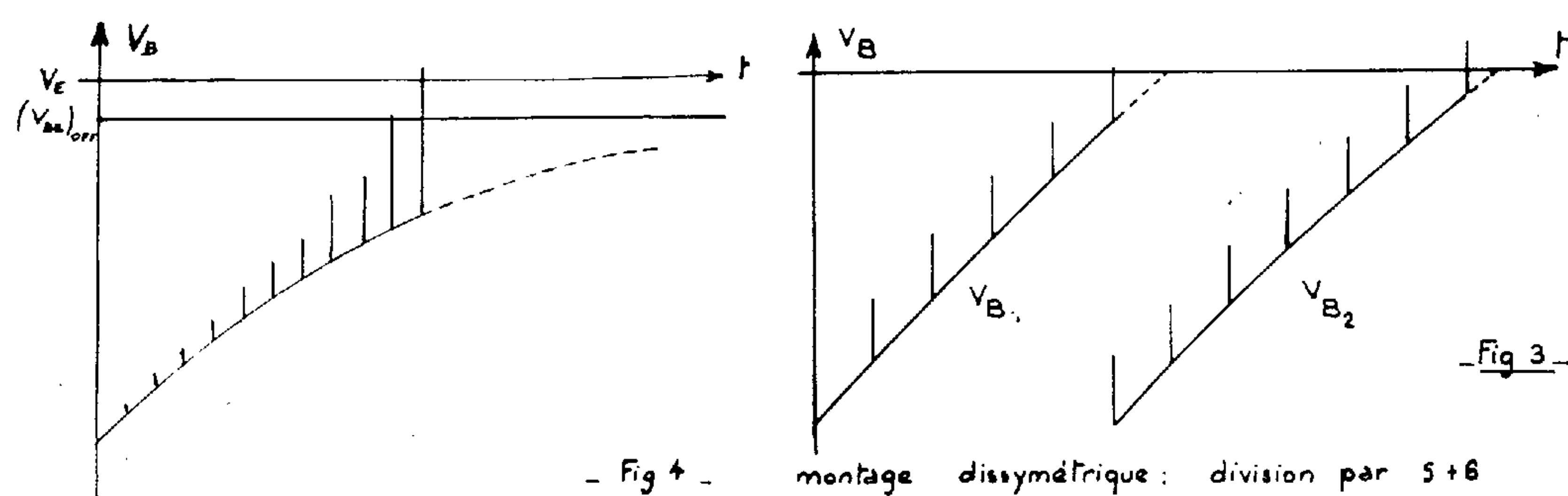
Pour cela on s'imposera : $R_{B_2}$ et $R_{K_2}$ aussi petites que possible, $R_{B_1}$ et $R_{K_1}$ aussi grandes que possible.

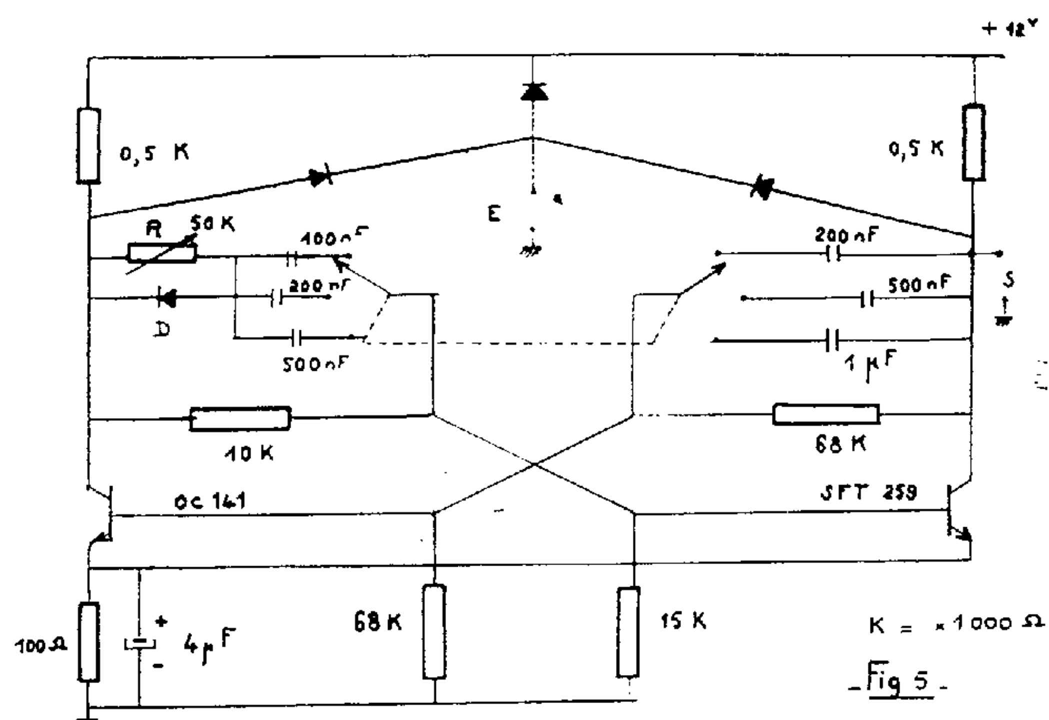
On en déduira $C_{K_2}$ et $C_{K_1}$ en fonction de $n$.

Le choix des couples de valeurs $R_{B_2}R_{K_2}$ et $R_{B_1}R_{K_1}$ se fera à l'aide de réseaux de courbes $R_B = g(R_K)$ avec pour paramètres $(h_{21e})_{sat}$ ou $\beta_S$ et $(V_{BE})_{OFF}$ qu'on obtient à partir du circuit continu du multivibrateur bistable.

2° *Modification dans le temps de l'amplification du transistor à petit gain à l'état* ON. — Alors que la tension-base de Tr 1 remonte exponentiellement vers $(V_{BE})_{OFF}$ on peut lui superposer des impulsions *d'amplitude augmentant dans le temps*, pour obtenir la figure 4.




Pour ce faire, on modifie, dans le temps, l'état de saturation du transistor Tr 2 à l'état ON, et par suite son amplification, par une charge de la capacité $C_{K_2}$ prolongée par la présence d'une résistance série R. La diode D permet à $C_{K_2}$ une décharge rapide.

On obtient, effectivement, une variation exponentielle de l'amplitude des impulsions, transmises à la base de Tr 1 lorsque ce transistor est bloqué. L'amplification de Tr 2 présente même un seuil, au-dessous duquel, l'impulsion qui arrive à sa base n'est pas transmise.

UTILISATION ET RÉSULTATS. — En utilisant des impulsions de commande de période $T_0 = 500$ μs (2 kHz) le schéma se présente sous la forme de la figure 5.

L'amplitude des impulsions de commande est *constante*. Les diverses valeurs $T = (k + 1) T_0$ sont obtenues en faisant varier R.

On obtient :

Gamme 1 : $C_{K_1} = 200$ nF; $C_{K_2} = 100$ nF; $k = 1, 2, 3, \ldots, 20$;
» 2 : $C_{K_1} = 500$ nF; $C_{K_2} = 200$ nF; $k = 2, 3, 4, \ldots, 50$;
3 : $C_{K_1} = 1$ μF; $C_{K_2} = 0{,}5$ μF; $k = 5, 6, 7, \ldots, 100$.

La figure 6 montre la courbe $V_B(t)$ dans le cas de grande division.

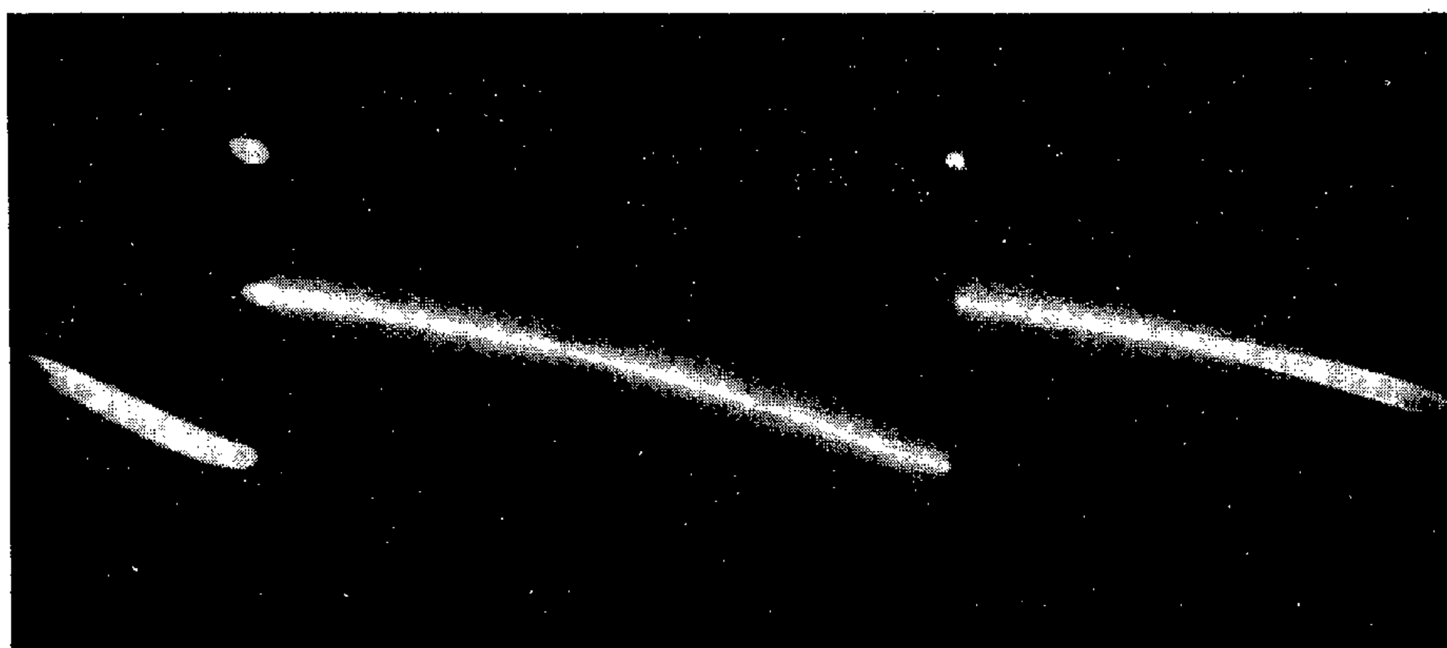


Fig. 6.

Pour des rapports de division élevés il peut se produire une légère instabilité. La variation relative de la fréquence sera de l'ordre de 1/100e au lieu de 5 % dans le précédent montage (1).

(1) C. CURIE et R. DELSOL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1248.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la réalisation d'un canon moléculaire.* Note (*) de **F. Marcel Devienne**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué le principe de la production d'un faisceau de molécules très rapides, atteignant de grandes vitesses de l'ordre des vitesses cosmiques, basé sur l'échange de charges ou de quantités de mouvements entre des ions accélérés sous une certaine tension et des molécules neutres. Par analogie avec les canons d'ions, nous avons appelé l'appareil basé sur ce principe « canon moléculaire », cette dénomination étant prise dans son sens le plus étendu, bien que nos premières expériences aient porté, pour des raisons de commodité, sur un gaz monoatomique, l'argon. Ces recherches préliminaires effectuées dans une cloche à vide de 80 cm de diamètre, nous ont conduit à la conception et à la réalisation suivante : le corps de l'appareil est constitué par trois chambres dont chacune est munie d'un dispositif de pompage (*fig.* 1). L'avantage qui résulte de ce compartimentage est de permettre une pression plus basse, en particulier dans la chambre d'essais. Cette disposition facilite également les modifications à effectuer dans l'appareil, et permet un changement rapide des dispositifs contenus dans chacune des chambres. Grace à l'excellente étanchéité de l'ensemble, on peut obtenir une pression de l'ordre de $10^{-6}$ mm Hg, les remontées de pression n'excédant pas quelques dizaines de microns par jour lorsque le vide a été maintenu pendant un temps suffisamment long. Pour produire et étudier le jet moléculaire rapide, les dispositifs essentiels sont les suivants :

*a.* Le canon d'ions proprement dit, A, est constitué par une petite tuyère hypersonique en aluminium permettant, dans des conditions de vide élevé en aval, d'obtenir un jet moléculaire pratiquement parallèle.

Ce jet passe à l'intérieur d'un tube de quartz ou simplement de pyrex, autour duquel sont enroulées six spires parcourues par un courant de haute fréquence produit par un oscillateur permettant d'obtenir des oscillations comprises entre quelques mégacycles et une centaine de mégacycles. Ce générateur peut fournir une puissance atteignant 3kVA, la puissance utilisée dans la plupart des expériences étant de l'ordre de 300 W. L'extraction des ions s'effectue soit par une électrode disposée à la sortie du tube de pyrex et portée à un potentiel négatif, soit, pour un potentiel relativement élevé, en portant le corps de la tuyère à un potentiel positif donné. On obtient ainsi un faisceau d'ions dont l'intensité totale peut atteindre facilement 2 mA. On a atteint des intensités plus fortes, mais alors, l'instabilité devient nettement plus grande. Lorsque la vitesse des ions n'est pas celle qu'on désire, on utilise un accélérateur C plus ou moins complexe, disposé à l'extérieur du canon d'ions, à la sortie de l'électroaimant B destiné à dévier le faisceau d'ions de 90°.

*b.* En effet, pour obtenir un vide plus élevé, le jet moléculaire à partir duquel on obtient le faisceau d'ions est disposé verticalement, comme l'indique la figure, de façon que les molécules neutres qui ne sont pas déviées par l'électroaimant disposé en dessous du canon d'ions soient envoyées directement dans le baffle de la pompe D placée en dessous de la première chambre. Ce dispositif permet d'augmenter l'intensité du jet moléculaire sans que la pression cesse d'être suffisamment basse dans la première chambre (tout au moins à l'extérieur des faisceaux).

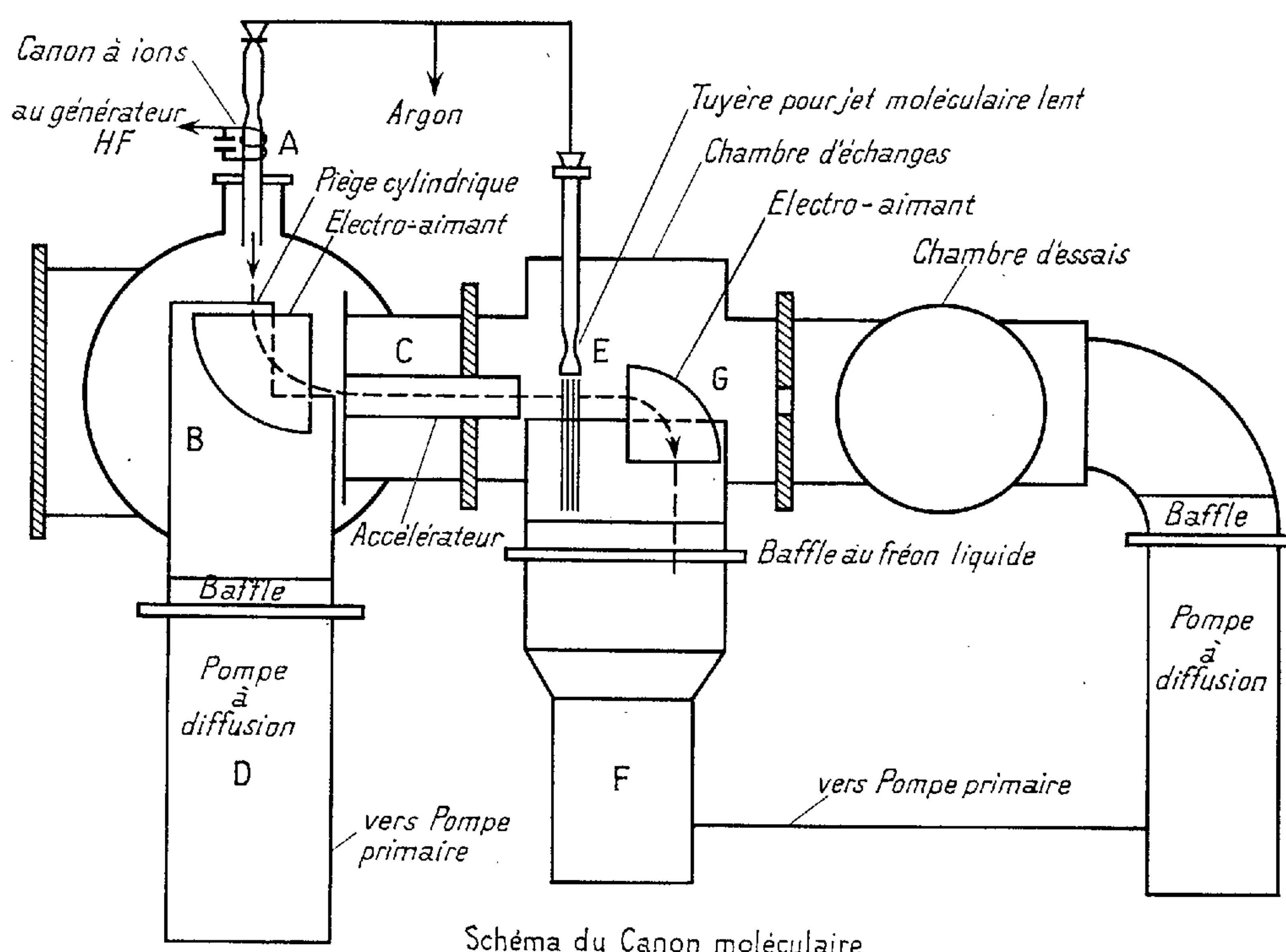



Schéma du Canon moléculaire

*c.* Après avoir été dévié de 90° par l'électroaimant B, le faisceau d'ions horizontal rencontre un jet moléculaire lent vertical, obtenu en disposant un peu en dessus de la trajectoire des ions, une tuyère hypersonique E à argon ayant un faible diamètre de sortie.

Il se produit alors, à l'intersection des deux faisceaux, des échanges de charges et de quantités de mouvements. Les molécules neutres appartenant au jet moléculaire lent sont reçues directement par le corps de la pompe F disposée en dessous de la deuxième chambre.

*d.* Dans le jet moléculaire dû à l'échange de charges ou de quantités de mouvements on a, à la sortie de la zone d'échange, des ions lents, des ions rapides et des molécules neutres.

Les ions sont déflectés par un second électroaimant G qui les envoie dans le bas de la chambre, au voisinage du baffle de la pompe à vide F.

Seules les molécules rapides ne sont pas déviées et poursuivent leur trajectoire dans la direction initiale du faisceau d'ions.

*e*. Au début et en fin d'expérience, on mesure l'intensité du jet moléculaire rapide et la vitesse des molécules. La mesure de l'intensité s'effectue en recevant une fraction du jet moléculaire dans une jauge à ionisation ayant comme orifice un tube de 6 mm de diamètre, et de 70 mm de long. On mesure alors, par une méthode différentielle, les différences de pression entre cette jauge et une autre jauge servant de référence, disposée à l'extérieur du jet moléculaire rapide. La détection des molécules rapides s'effectue en les recevant sur un ruban de tungstène chauffé au voisinage de la température de 1 300°C. Celui-ci, de même que les différents dispositifs qui permettent de mesurer les vitesses, sont portés par un chariot rendu mobile dans deux directions perpendiculaires, grâce à deux moteurs télécommandés. On peut ainsi effectuer, dans une même expérience, différentes mesures en recevant successivement le jet moléculaire sur des objets ou sur des surfaces différentes, et obtenir entre chaque mesure la vitesse du jet moléculaire; ceci permet de vérifier que les conditions n'ont pas varié. Les résultats expérimentaux concernant la détection des molécules rapides et la mesure de leur vitesse feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) F.-M. DEVIENNE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1750.

(*Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice, Alpes-Maritimes.*)

OPTIQUE ULTRA-HERTZIENNE. — *Sur la variation aux basses températures du signal de résonance paramagnétique électronique d'un monocristal de glycocolle irradié aux rayons X* (*dans la bande des* 9 000 MHz). Note (*) de M. **André Bottreau**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'auteur étudie les variations de la structure hyperfine d'un monocristal de glycocolle irradié aux rayons X en fonction de son orientation et de la température; il s'attache notamment à déterminer le domaine de températures où s'effectuent les variations spectrales ($\theta \neq -115°C$).

Il nous a paru intéressant de faire avec un échantillon monocristallin de glycocolle, *irradié aux rayons X*, une étude parallèle à celles déjà publiées ([1]), ([2]) pour la poudre polycristalline et un monocristal irradiés aux rayons $\gamma$. (Nous utilisons ici les mêmes notations que celles employées à propos de ce travail.)

Gordy et ses collaborateurs ([3]), A. et L. Ehrenberg et K. G. Zimmer ([4]) avaient déjà observé un signal de résonance, sur des échantillons polycristallins, irradiés aux rayons X, mais ni les uns, ni les autres n'avaient fait cette étude *aux basses températures*.

Dans nos expériences, l'irradiation a été effectuée avec une installation à tube démontable, alimentée sous 40 kV et 8 mA, à anticathode de cuivre, fournissant un fond continu duquel émerge fortement la radiation Cu $K_\alpha$ (dans le rapport d'intensité : radiation Cu $K_\alpha$/maximum fond continu $\simeq$ 80 000/2 750).

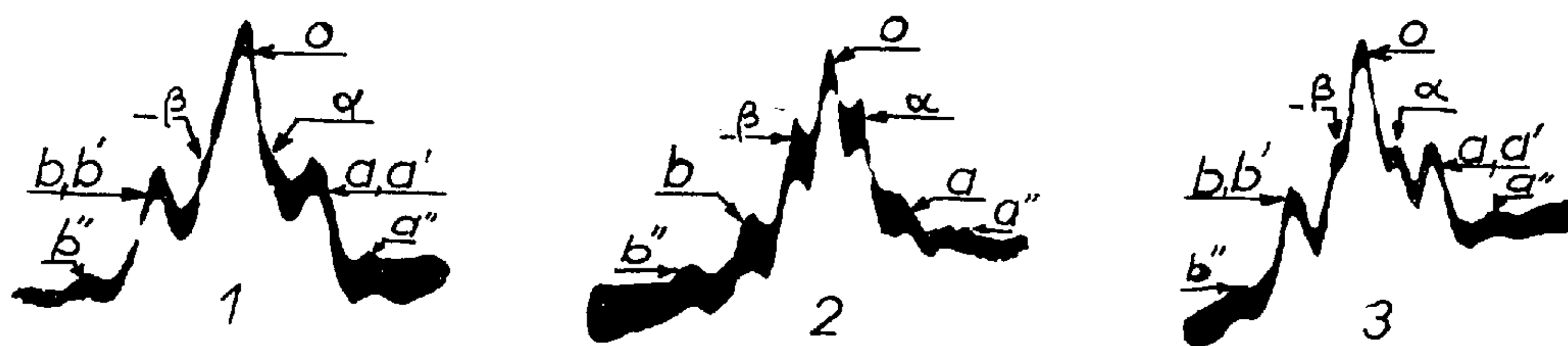
Notre étude de résonance a été effectuée en trois étapes illustrées par les photos 1, 2 et 3 qui montrent à la même échelle de balayage (142 gauss) les spectres observés à la température ambiante pour une orientation $\varphi = 0°$, d'abord après 110 h d'irradiation, ensuite 5 jours après la fin de cette radiation (amplification 7 fois plus grande environ), enfin après une réexposition de 65 h aux rayons X (même amplification que pour le cliché 1).

La photo 2 (correspondant à une très forte amplification) confirme la fugacité déjà pressentie ([3]), ([4]) de certains radicaux, car elle montre que 5 jours après la fin de l'irradiation on obtient un spectre très affaibli et analogue à celui déjà observé sur les échantillons irradiés aux rayons $\gamma$; alors qu'aussitôt après l'irradiation aux rayons X, nous obtenons un spectre totalement différent (photo 1), qui semblerait plus simple, mais est en réalité la superposition du spectre de la photo 2 avec un triplet $a'Ob'$ qui serait dû à un radical de durée de vie limitée.

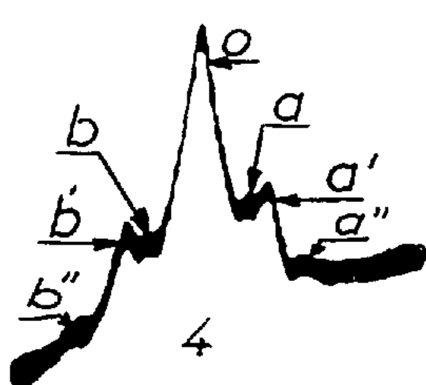
Les composantes $a'b'$ chevaucheraient alors avec les pics $a$ et $b$ ([2]). Mais la photo 4 obtenue après (110 + 65) h d'irradiation pour un angle cette fois $\varphi = 30°$ permet de distinguer les triplets $aOb$ et $a'Ob'$ qui se superposent pour $\varphi = 0°$.

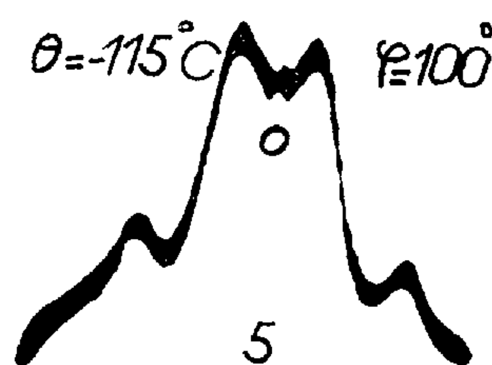
Nous avons pu, comme dans le cas d'un monocristal irradié aux rayons $\gamma$, dresser la courbe de variation de la structure hyperfine en fonction de l'orientation du monocristal, qui nous montre une variation pratiquement sinusoïdale des ailes, $a$, $a'$, $a''$, $b$, $b'$, $b''$. Les pics $a$, $b$ et $a'$, $b'$ ont toutefois des minimums pour des orientations différentes.

L'étude de la structure hyperfine en fonction de la température nous a permis de construire des courbes de variation à peu près semblables à celles déjà publiées ([2]) pour un monocristal irradié aux rayons $\gamma$, *les ailes $a'$, $b'$ et $a$, $b$ disparaissent aux basses températures*; nous pouvons




Amplification : A    Amplification : 7A    Amplification : A




toutefois observer pour certaines orientations du monocristal un abaissement du domaine de température où s'effectue la variation spectrale [environ — 115°C (contre — 100°C) pour le glycocolle irradié aux rayons $\gamma$].

La photo 5 montre pour $\theta = -115°C$ et $\varphi = 100°$ le spectre observé au moment où la transition quintet → quartet est en train de s'effectuer (mais où la composante centrale O n'a pas encore totalement disparu).

Le détail de l'évolution des spectres sera publié par ailleurs. Des différents résultats expérimentaux, il résulte, semble-t-il, qu'il est à considérer trois radicaux : $NH_3^+—\dot{C}H_2$ ; $H_2\dot{C}—COO^-$ ; $(\dot{C}H_2)^+$. Le dernier étant le premier produit, mais de durée de vie limitée.

Quant à la variation des spectres aux basses températures, elle serait due au blocage des deux protons liés au carbone du premier radical.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) A. Botterau et S. Nahon, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 844.
(2) A. Bottreau, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2341.
(3) W. Gordy, W. B. Ard et H. Shields, *Proc. N. A. S.*, 41, 1955, p. 983.
(4) A. Ehrenberg, L. Ehrenberg et K. G. Zimmer, *Acta. Chem. Scand.*, 2, 1957, p. 199.

(*Laboratoire d'Optique ultra-hertzienne, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Nouvelles recherches sur les deux bandes d'émission fluorescente du sulfure de zinc activé par du cuivre.* Note de Mme **Marguerite Bancie-Grillot**, présentée par M. Jean Lecomte.

La présence de traces d'oxygène, dans l'atmosphère de calcination d'un ZnS (Cu), de très faible teneur initiale en oxyde, facilite la diffusion de l'activateur dans le réseau et transforme des centres luminogènes à émission bleue en centres à émission verte. Des quantités plus importantes d'oxygène produisent, en outre, un glissement des deux bandes d'une centaine d'angströms vers les grandes longueurs d'onde.

L'émission luminescente du sulfure de zinc activé par du cuivre se décompose spectralement en deux bandes gaussiennes de maximums situés, l'un à 4 450 Å (bleu), et l'autre à 5 200 Å (vert). Nous avons montré, il y a quelques années ([1]), que la variation du rapport de leur intensité avec la concentration de l'activateur cuivre ne traduisait pas une relation directe de cause à effet. De récentes expériences, ici relatées, nous permettent de préciser l'influence de traces d'oxygène contenues dans l'atmosphère de calcination du sulfure.

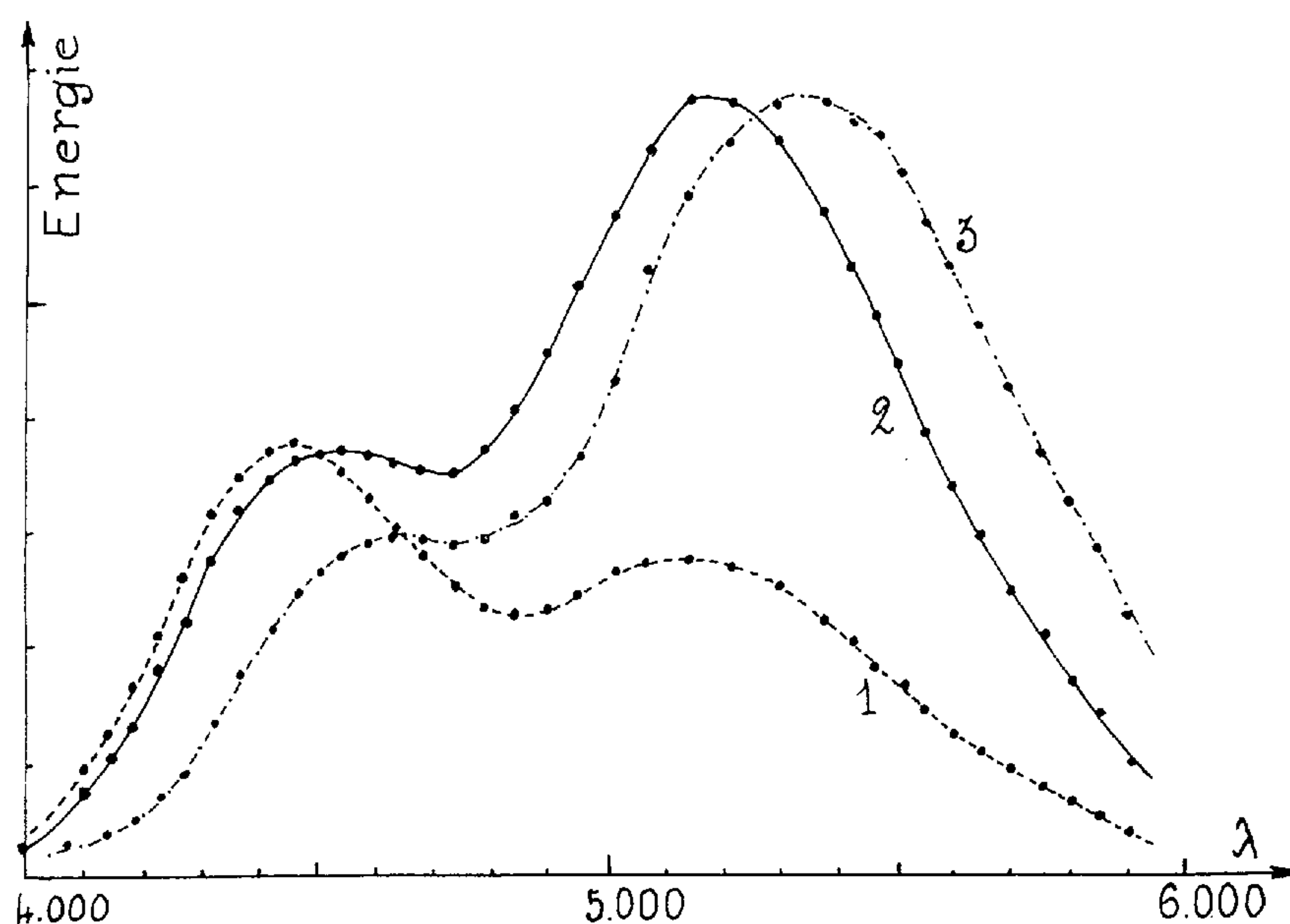
Comme précédemment ([1]), nos luminophores ont été préparés par calcination de disulfure de zinc ([2]), additionné de la proportion voulue d'ions cuivre, et de 2 % de chlorure de sodium ([3]). Le bas pH de la solution mère, d'où l'on filtre cette matière première, interdit la production de traces d'oxyde de zinc par hydrolyse. Les atomes excédentaires de soufre qui se dégagent par décomposition à chaud du disulfure, balaient l'atmosphère au voisinage des microcristaux en formation, s'opposent à la production de lacunes soufre par dissociation du sulfure et réduisent les anions oxygénés éventuellement adsorbés. Ainsi, à l'encontre de la méthode classique de préparation, notre procédé fournit des cristaux de sulfure de zinc s'écartant peu de la stœchiométrie, et de teneur extrêmement faible en oxygène. L'influence de minimes quantités de cet élément, volontairement introduites, peut donc y être plus aisément mise en évidence.

Deux séries d'échantillons de ces luminophores, de concentration de cuivre, variant de $5.10^{-6}$ à $5.10^{-4}$ g de cuivre par gramme de ZnS, ont été préparés de cette manière. Dans les deux cas, la calcination à 1 150°C, pendant 30 mn, s'effectuait dans un courant d'azote très pur. Les produits de la première série étaient maintenus dans cette atmosphère inerte pendant leur refroidissement jusqu'à la température ordinaire. Au contraire, ceux de la seconde y entraient en contact avec environ $10^{-4}$ g d'oxygène par gramme de sulfure. Cette légère variante entraîne de considérables modifications de leurs propriétés luminescentes.

La comparaison de leur répartition énergétique spectrale d'émission, sous excitation ultraviolette constante, nous permet d'énoncer les conclusions suivantes :

1° Si faible que soit la teneur en cuivre, le rapport des énergies émises dans la bande bleue et dans la verte : $R = E_b/E_v$ est toujours beaucoup plus grand, dans la première série (sans oxygène), que dans la seconde (traces d'oxygène).

2° La loi de variation de ce rapport R, en fonction de la concentration de l'activateur, n'est pas la même dans les deux séries. R est constamment croissant dans la première. Au contraire, dans la seconde (traces d'oxygène), il diminue d'abord et ne croît qu'au-dessus de $3.10^{-5}$ Cu. R passe par la valeur 1 vers $2.10^{-5}$ Cu dans la première série, et seulement vers $7.10^{-5}$ Cu dans la seconde.




3° Le rendement de luminescence est sensiblement le même pour tous les luminophores de la première série (sans oxygène).

4° Ce rendement reste toujours plus grand pour ceux de la seconde (traces d'oxygène). Il croît progressivement avec la concentration de cuivre jusqu'à $7{,}5.10^{-5}$ Cu, demeure sensiblement constant jusqu'à $2.10^{-4}$, et décroît ensuite (effet d'écran par sulfure de cuivre noir restant en surface). Le rendement optimal est égal à 2,6 fois celui du produit ne contenant que $5.10^{-6}$ Cu, lui-même peu différent de celui des luminophores de la première série.

5° Dans tous les cas, la bande d'émission bleue est plus étroite que la verte (largeur à mi-hauteur : bleue, environ 2 700 $cm^{-1}$; verte, environ 3 300 $cm^{-1}$).

Les courbes 1 et 2 de la figure représentent, à titre d'exemple, les répartitions énergétiques spectrales ainsi mesurées d'échantillons ZnS (Cu), des séries 1 et 2, contenant $5.10^{-5}$ Cu.

Ces traces d'oxygène se comportent donc d'abord comme « agent minéralisateur ». L'oxygène agit avant tout sur la surface des microcristaux. Il peut, soit extraire un atome de soufre, en créant une lacune soufre capable de diffuser ensuite dans les couches sous-jacentes, soit s'y fixer en prolongeant le réseau cristallin du sulfure par une couche d'oxyde. De nouveaux états énergétiques de surface apparaissent, tandis qu'ultérieurement de l'oxygène diffuse également en profondeur. Comme pour l'addition halogénée (3), ces processus superposés faciliteraient la diffusion du cuivre, pour tendre vers la répartition statistiquement uniforme dans le cristal, qui correspond au rendement optimal de luminescence.

L'introduction d'une teneur d'oxygène plus importante apporte de nouvelles variations. Partant de la même matière première, nous avons modifié les conditions opératoires de la façon suivante : désulfuration préalable à 700°C, puis traitement par des solutions aqueuses (ions $Cu^{++}$ et ClNa), qui hydrolysent un peu de sulfure et, enfin, calcination dans un courant d'azote de moindre pureté, supprimé pendant le refroidissement. La courbe 3 de la figure se rapporte à un tel luminophore contenant encore $5.10^{-5}$ Cu. Son rendement de luminescence n'est pas sensiblement modifié. Mais le maximum de chacune des deux bandes subit un égal glissement d'une centaine d'angströms vers les grandes longueurs d'onde, qui rappelle le déplacement analogue des spectres d'absorption et de luminescence du sulfure de zinc, activé à l'argent ou à l'or (4) par addition de 1 % d'oxyde de zinc. Cet effet est probablement dû à un rétrécissement d'environ 0,06 eV de la bande interdite, résultant de modifications de répartition du potentiel intracristallin, provoquées par la substitution d'ions soufre par des ions oxygène.

L'influence la plus importante des traces d'oxygène consiste à accroître l'intensité relative de la bande verte par rapport à la bleue, comme le montre la comparaison des courbes 1 et 2. Une oxydation plus poussée (courbe 3) accentue encore cet effet de transformation de centres luminogènes à émission bleue en centres à émission verte. Nous préciserons, dans une publication très prochaine, les conclusions qui nous semblent s'imposer, relativement à la constitution cristallochimique de ces centres.

(1) E. GRILLOT et M. BANCIE-GRILLOT, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 966; *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1952, p. 49 C.

(2) E. GRILLOT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 543; *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1951, p. 39.

(3) M. BANCIE-GRILLOT, A. LEVIALDI et E. GRILLOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2914.

(4) F. A. KROEGER et J. DIKHOFF, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 144.

*(Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris.)*

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Relation entre l'ionicité des liaisons interatomiques et la conductivité thermique de réseau.* Note (*) de MM. **Patrick Leroux-Hugon, Michel Rodot** et **Jacques Suchet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans les cristaux non métalliques, la conductivité thermique de réseau $k_R$ paraît liée au caractère plus ou moins ionique des liaisons interatomiques. L'une des premières mentions en est due à Eucken et Kuhn ([1]) qui avaient trouvé une relation entre $k_R$ et la dureté des halogénures alcalins, elle-même liée à l'ionicité. Un pas important a été fait en 1956 par Joffe ([2]), qui a montré d'une part que la conductivité diminue lorsque le poids atomique moyen A augmente dans chaque série d'éléments, ou de composés d'éléments appartenant aux mêmes colonnes de la classification périodique (IV, III-V, II-VI, I-VII) et que, d'autre part, les courbes $k_R(A)$ sont décalées vers les faibles conductivités lorsque, d'une série à la suivante, l'ionisation moyenne des liaisons augmente.

Plus récemment Keyes ([3]) a repris la formule de Debye :

$$K_R = \frac{1}{3}\frac{\rho v^3 a}{\gamma^2 T} \tag{1}$$

($\rho$, densité; $v$, vitesse du son; $a$, paramètre du réseau; $\gamma$, constante de Grüneisen; T, température absolue) et, en utilisant la règle de fusion de Lindemann, propose une loi de la forme

$$k_R T = A^{-\frac{7}{6}} T_f^{\frac{3}{2}} \rho^{-\frac{3}{2}} \times \text{Cte} \tag{2}$$

($T_f$, température de fusion). Il trouve alors que cette loi est assez bien vérifiée pour une vingtaine de matériaux très divers, mais qu'il subsiste un écart systématique entre les composés ioniques et les composés covalents ou moléculaires, la valeur de la constante étant environ dix fois plus élevée pour ces derniers. L'introduction de $T_f$ ne rend donc compte que très partiellement de l'influence de l'ionicité.

On peut espérer arriver à une solution quantitative de ce problème en utilisant le paramètre d'ionicité cristalline $\lambda$ défini par Suchet ([4]). $\lambda$ est la somme de deux termes : l'ionicité atomique $\lambda_0$, qui dépend de la structure cristallographique, et la charge déplacée par liaison $q/c$ (où $q$ désigne la charge effective portée par chaque atome et $c$ le nombre de paires d'électrons qui seraient nécessaires pour l'établissement de liaisons purement covalentes). Pour un couple d'atomes MX, $q$ peut être estimé au moyen de la formule

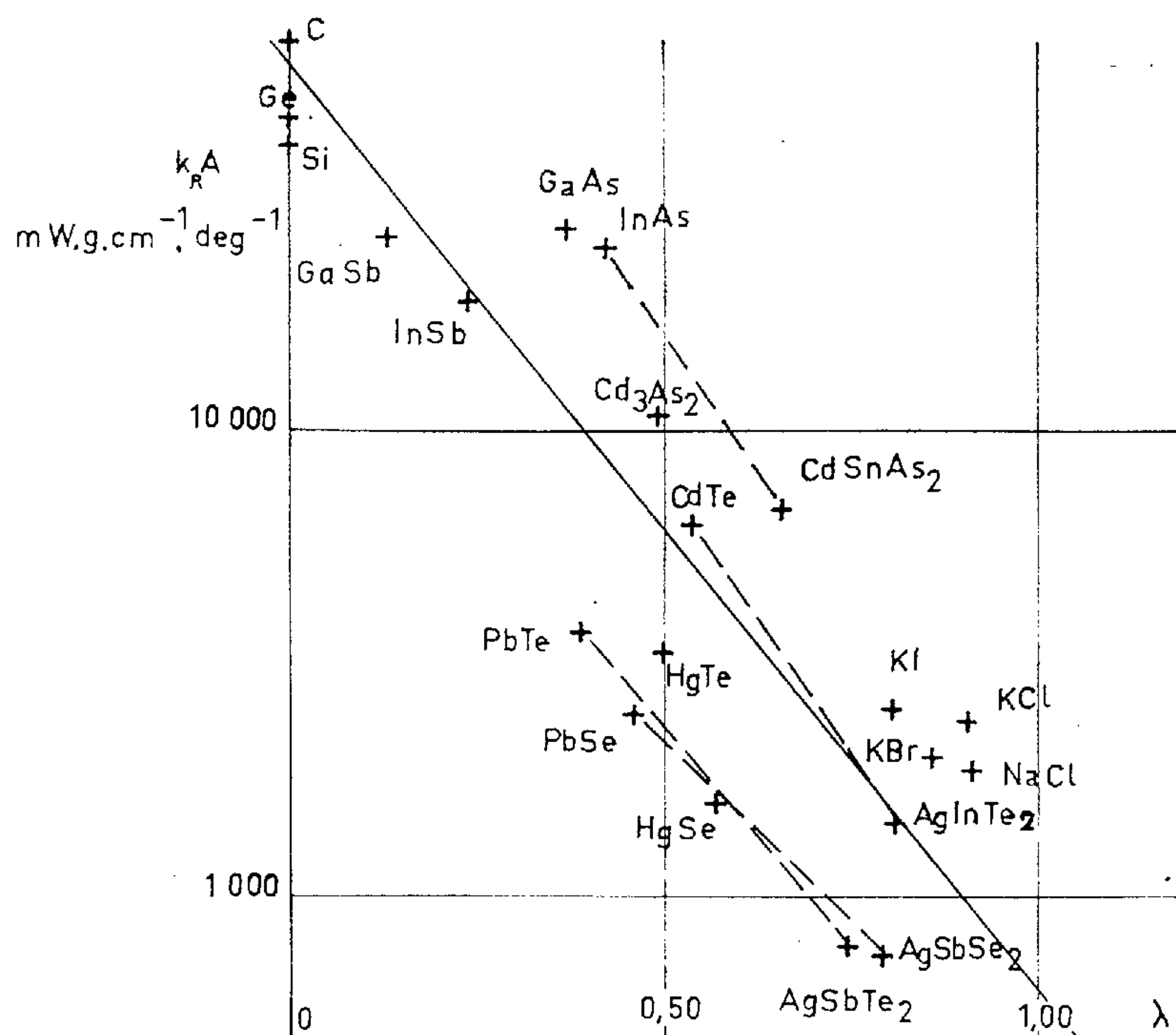
$$q_i = n_i - 0{,}01185\, n_i \left(\frac{Z_M}{r_X} + \frac{Z_X}{r_M}\right) \tag{3}$$

($n_i$, $Z_i$, $r_i$ charge, numéro atomique et rayon de l'ion $i$).

On a porté en fonction de $\lambda$ (*fig.* ) la valeur de $k_R$ à température ambiante, pour un certain nombre de composés binaires où, autour de cette température, on a $k_R \prec T^{-1}$. Les valeurs utilisées sont essentiellement celles de la table de constantes de l'U. I. C. P. A. ([5]). Nous avons toutefois préféré les valeurs plus récentes de Carruthers et al. pour Ge et Si ([6]) et de Chasmar pour CdTe ([7]). Les valeurs retenues pour HgSe et HgTo résultent de mesures concordantes du Lincoln Laboratory du M. I. T. et de notre laboratoire. Nous y avons ajouté des halogénures alcalins ([8]) et les composés ternaires $AgInTe_2$, $AgSbSe_2$, $AgSbTe_2$ ([9]), $CdSnAs_2$ ([10]).

La relation la plus vraisemblable a la forme

$$A k_R = \alpha \exp(-\beta\lambda). \tag{4}$$




La droite en trait continu correspond à $\alpha = 6.10^4$ et $\beta \sim 4{,}5$. $\alpha$ dépend toutefois de A, et une expression $a \exp(bA\text{-}c\lambda)$ représenterait mieux les valeurs expérimentales. La comparaison des relations (1) et (4) indique alors que la variation de $k_R$ provient sans doute d'une variation exponentielle de $v$ avec $\lambda$. L'influence de l'ionicité sur la vitesse de propagation des phonons serait ainsi sensible aussi bien dans le cas des interactions phonon-phonon que dans celui des interactions phonon-impureté. Ce problème est actuellement étudié sur le plan théorique. La mesure de la vitesse du son dans des cristaux d'ionicités différentes permettrait de le préciser.

Lorsqu'on forme un composé ternaire tel que $M'M''X_2$ dérivant par substitution isoélectronique du binaire MX, l'expérience montre que

l'ordre de grandeur de $k_R$ est toujours beaucoup plus faible que pour le binaire. Même dans l'hypothèse où $k_R$ serait limité par les impuretés, le désordre supplémentaire du réseau cristallin ne suffirait pas à expliquer cette anomalie. Les liaisons M—X du binaire sont remplacées par deux liaisons M'—X et M''—X dont les ionicités sont respectivement supérieure et inférieure. Il est logique de s'attendre à ce que $k_R$ soit contrôlé par la liaison la plus ionique, et c'est le paramètre $\lambda$ de celle-ci que nous avons porté sur la figure. Les droites en traits interrompus y montrent le déplacement du point figuratif lorsqu'on passe de PbTe à $AgSbTe_2$, de PbSe à $AgSbSe_2$, de InAs à $CdSnAs_2$ et de CdTe à $AgInTe_2$. La relation proposée en (4) rend bien compte de ce déplacement. Enfin, il est peut-être possible d'y relier le fait que les impuretés qui introduisent des liaisons plus ioniques abaissent fréquemment $k_R$ [I dans CdTe ([7]), halogènes dans PbTe ([11])].

Les électrons libres peuvent également être diffusés par les phonons acoustiques; du fait de cette interaction leur mobilité est limitée à une valeur $\mu_A$. Pour InSb où $\lambda = \lambda_0 = 0{,}25$, on a calculé : $\log \mu_A \simeq 6$ à 7 ([12]). Pour HgTe, il semble ([4]), ([13]), que $\mu_A$ soit à peu près la mobilité réelle; on a $\lambda = \lambda_0 = 0{,}50$ et $\log \mu \simeq 4{,}3$. Dans les composés I-VII, on peut extrapoler à partir de KCl, KBr, AgCl et AgBr une valeur $\log \mu \sim 3{,}5$ pour un composé hypothétique de $\lambda = \lambda_0 = 0{,}75$. Bien que, par ailleurs, $\mu_A$ puisse dépendre de la masse effective, on constate que les points ainsi définis satisfont une relation telle que (4) où $k_R$ serait remplacé par $\mu_A$.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) A. Eucken et G. Kuhn, *Z. Phys. Chem.* 134, 1928, p. 193.
([2]) A. F. Joffe, *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 1342.
([3]) R. W. Keyes, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 564.
([4]) J. P. Suchet, *Thèse*, Paris, 1961.
([5]) P. Aigrain et M. Balkanski, *Constantes. Semi-conducteurs*, Paris, 1961.
([6]) P. Carruthers, T. H. Geballe, H. M. Rosenberg et J. M. Ziman, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 238, 1957, p. 507.
([7]) R. P. Chasmar, E. W. Durham et A. D. Stuckes, *Proc. Inter. Conf. Semi-cond. Phys.* (Prague, 1960), *Czech. J. Phys.*, 1961, p. 1018.
([8]) *American Institute of Physics Handbook*, Mc Graw Hill, New-York, 1957.
([9]) F. D. Rosi, J. P. Dismukes et E. F. Hockings, *Electr. Engng.* (U. S.), juin 1960, p. 1.
([10]) W. G. Spitzer, J. H. Wernick et R. Wolfe, *Sol. State Electr.*, 7, 1961, p. 96.
([11]) E. D. Devyatkova et I. A. Smirnova, *Fiz. Tverd. Tela*, 3, 1961, p. 2298.
([12]) H. Ehrenreich, *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1957, p. 131.
([13]) M. Rodot, *Ann. Phys.* (Fr.), 5, 1960, p. 1085.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Réarrangement structural préparatoire à l'apparition d'un second système de glissement dans un monocristal déformé.* Note (*) de MM. **Henri-Jean Latière**, **Roger Michaud** et Mlle **Marcelle Danoy**, transmise par M. Louis Néel.

Il existe pour certains phénomènes structuraux (précipitations dans les alliages, restauration avant recristallisation, par exemple) une période de préparation pendant laquelle se produit un réarrangement des unités cristallines avant le déclenchement du phénomène proprement dit. La question se pose de savoir si un tel effet a lieu également avant la formation effective d'une multiplicité de glissements dans un monocristal déformé. Pour le mettre en évidence, il faut disposer d'un cristal d'une orientation telle que les diverses étapes du glissement soient nettement séparées, c'est-à-dire qu'un second système de glissement n'apparaisse qu'au-delà d'un certain taux défini de déformation plastique.

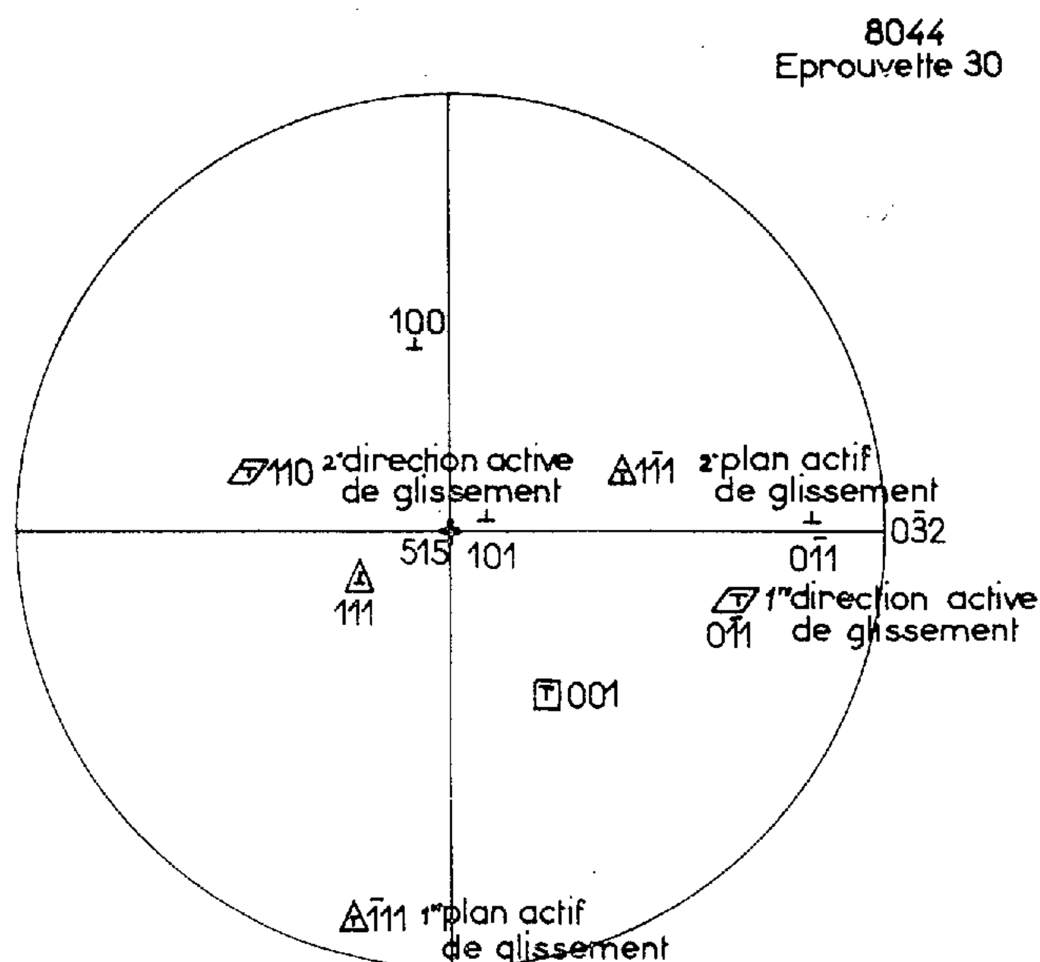



Fig. 1.

L'examen a porté à cet effet sur un monocristal d'aluminium à 99,99 % (éprouvette de traction Chévenard monocristalline) dont la figure 1 donne l'orientation et indique les deux directions de glissement entrant successivement en action par traction. La région choisie se compose de deux sous-blocs visibles sur la micrographie (*fig.* 2) (obtenue avec attaque au réactif Lacombe-Beaujard) et sur les taches de Laue en retour des diagrammes de rayons X (anticathode W).

Ce n'est qu'à partir de 3 % d'allongement qu'apparaissent sur les micrographies les premières lignes de glissement du deuxième système (*fig.* 3).

Tout au début de l'allongement, les taches de Laue présentent une configuration de renforcements localisés à direction sensiblement unique (horizontaux sur la figure 4 *en bas*) correspondant à des rotations des éléments cristallins accompagnant le premier système de glissement prédominant sur la figure 3. Les deux sous-blocs nettement visibles sont altérés de façon identique, ce qui montre bien que l'effet n'est pas singulier.

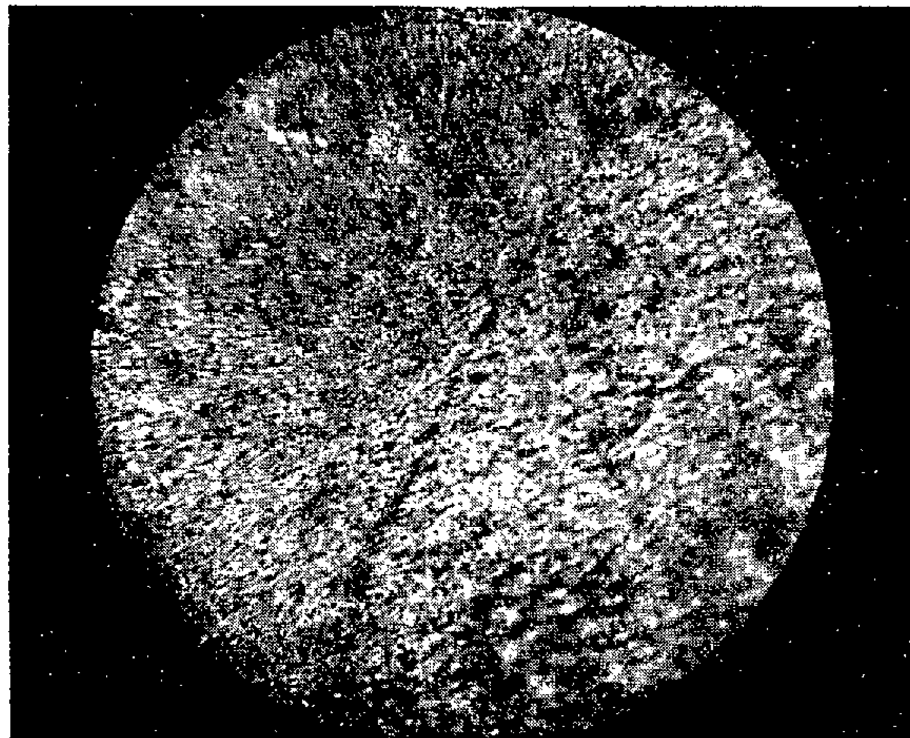


Fig. 2.

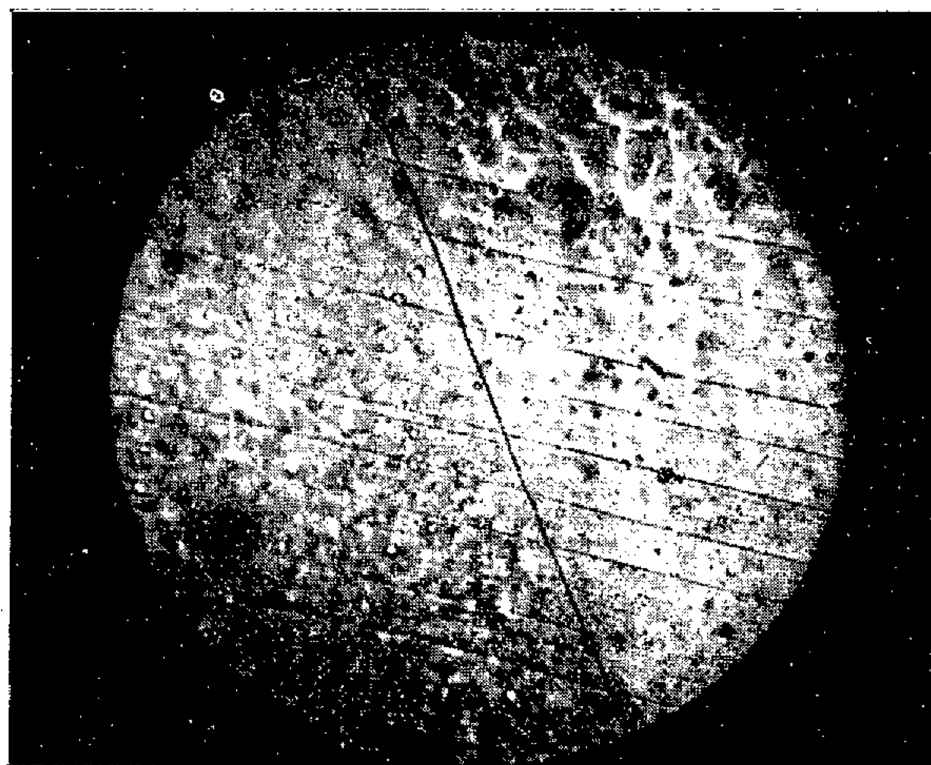


Fig. 3.

Pour des allongements un peu plus grands, mais toujours inférieurs à 3 %, une seconde série de désorientations dans une autre direction apparaît sur les taches de Laue en retour, auxquelles elles donnent l'aspect d'un rateau (*fig.* 4 *en haut*). Or, on a montré que cet aspect en rateau est associé à la formation simultanée de plusieurs systèmes de glissement. Mais ce n'est qu'au-delà de 3 % d'allongement que la micrographie montre (*fig.* 5) nettement les deux systèmes de lignes de glissement.

On voit donc que, dans le cas où les deux systèmes de glissement apparaissent successivement à des allongements différant de quelques pour-cent,

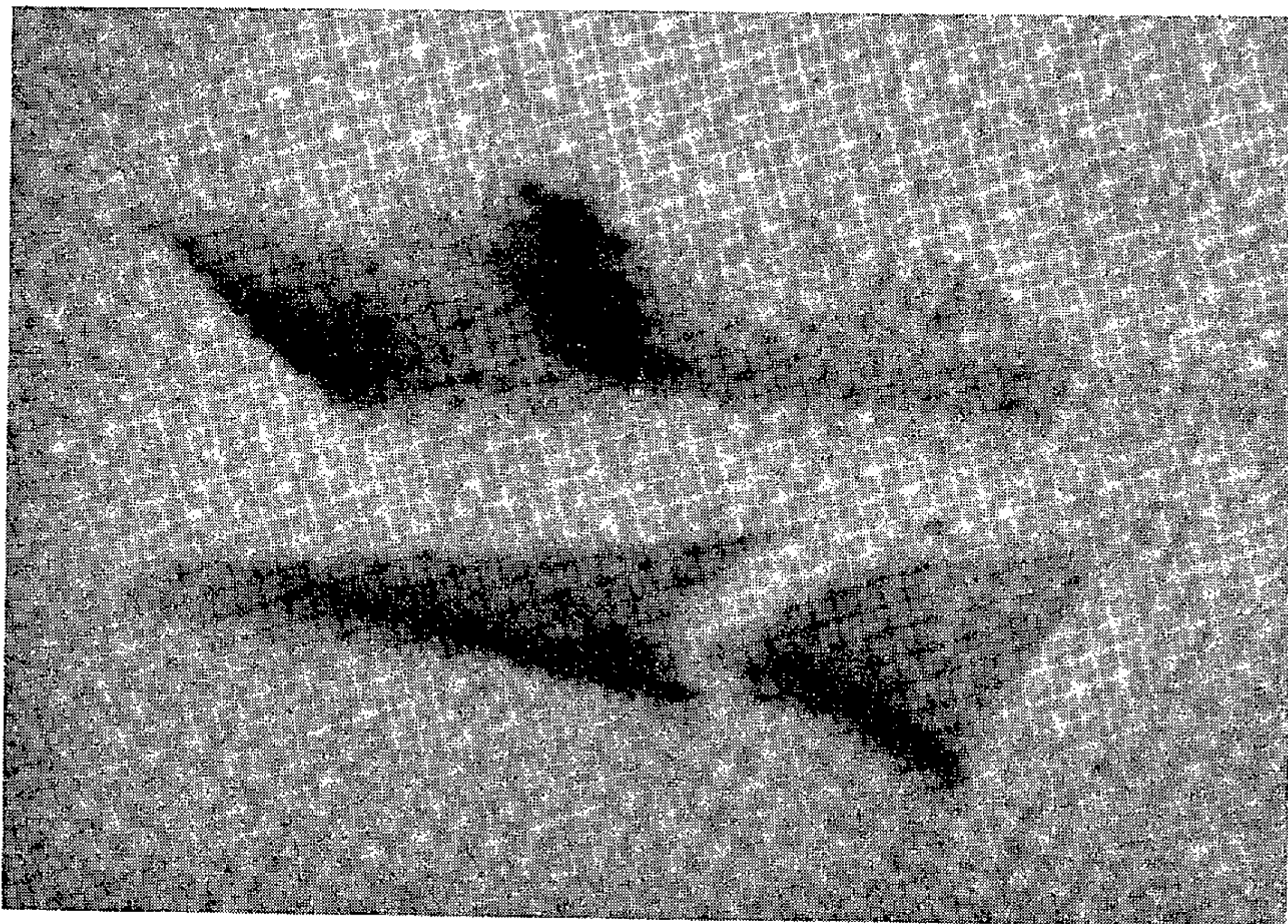


Fig. 4.

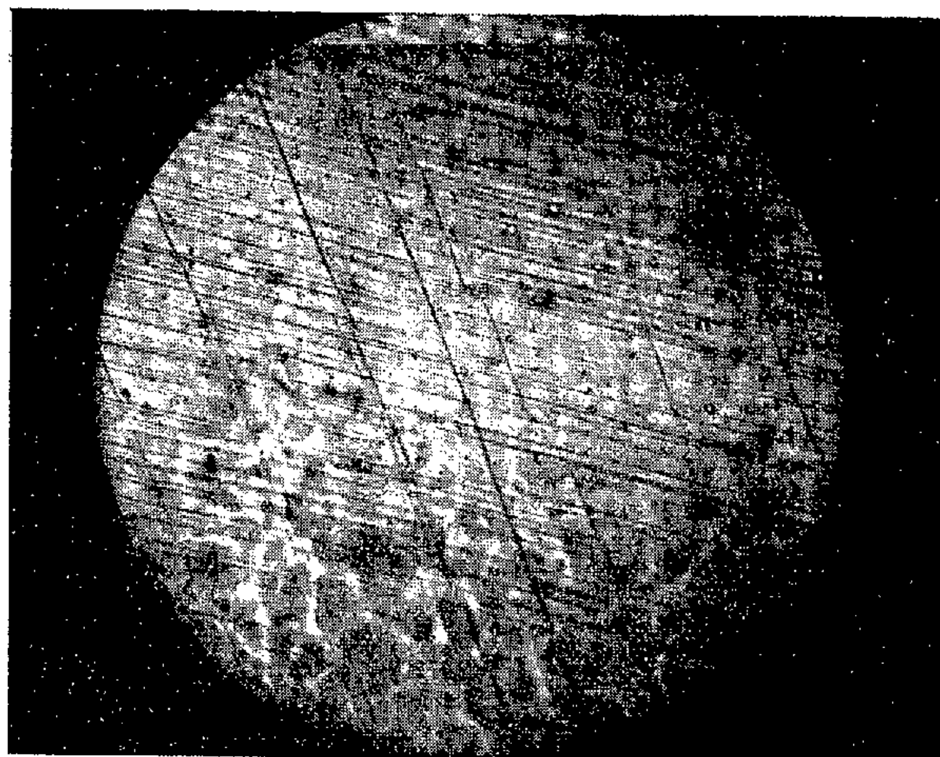


Fig. 5.

la diffraction aux rayons X met en évidence un réarrangement des cristallites par rotations d'ensemble qui précède et prépare un deuxième glissement effectif ultérieurement visible sur les micrographies.

(*) Séance du 5 février 1962.

(*Centre de Recherches scientifiques, industrielles et maritimes, 66, rue Saint-Sébastien, Marseille, 6e.*)

LUMINESCENCE. — *La thermoluminescence de l'iodure de cadmium.* Note (*) de M. **Gabriel Monod-Herzen**, Mlle **Marie Louise Blanchard** et M. **A. t'Kint de Roodenbeke**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons montré (¹) que l'iodure de cadmium « pur » du commerce, excité en lumière de Wood à la température de l'air liquide, possède une thermoluminescence dont la courbe représentative présente un maximum voisin de 120°K.

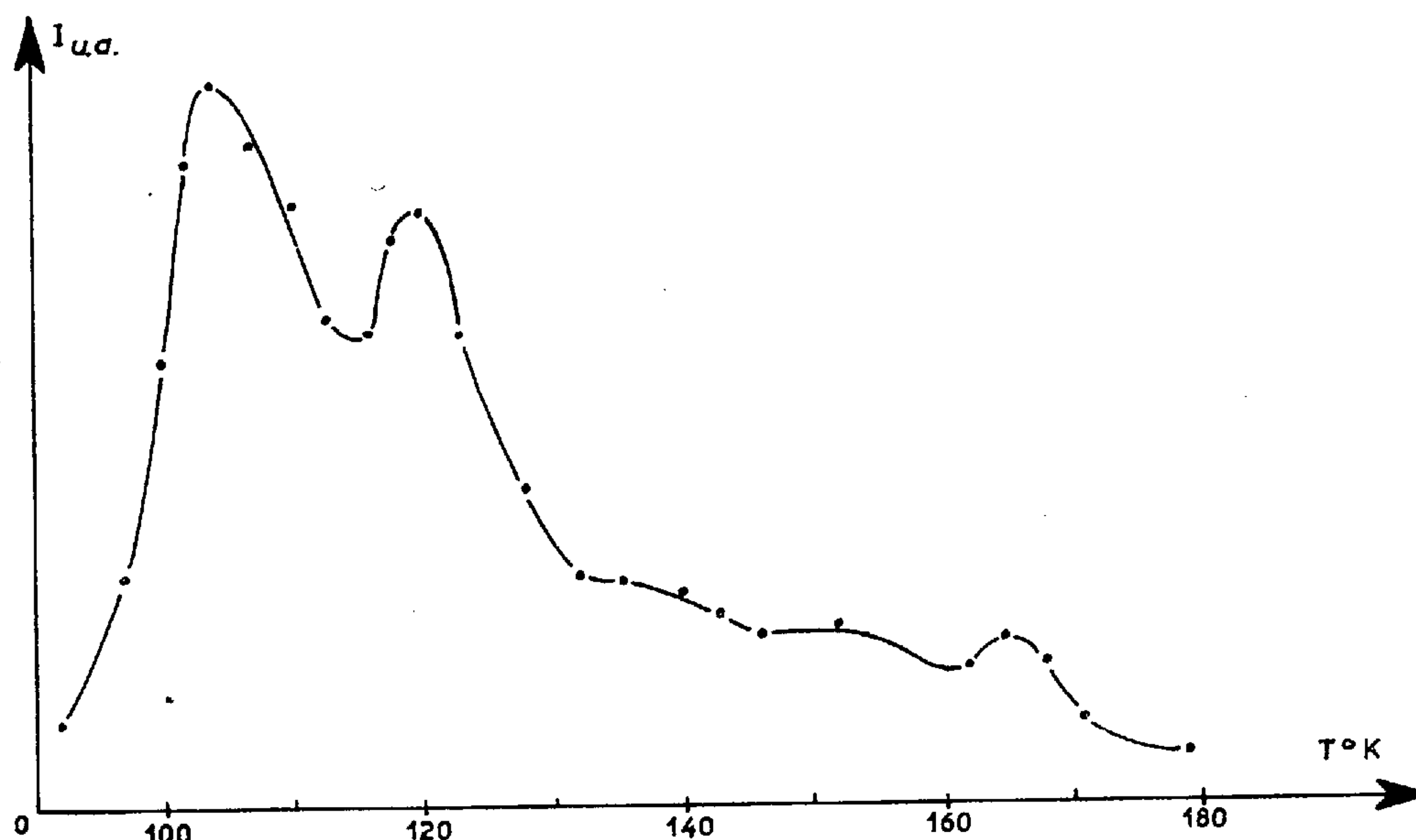



*Fig. 1 : Courbe de Thermoluminescence de l'iodure de cadmium.*

Grâce au montage réalisé par l'un de nous (²) nous avons pu analyser cette courbe. Le réchauffement était très sensiblement linéaire à la vitesse de 4° par minute entre 90 et 180°K.

La courbe (*a*) de la figure 1 a été ainsi obtenue. Elle présente trois maximums certains (104, 120 et 166°K) et sa décomposition en éléments symétriques laisse prévoir trois autres maximums pour 135, 145 et 155° K.

En appliquant la méthode exposée par Halperin et ses collaborateurs (³) nous avons retrouvé le nombre total de six maximums avec un déplacement de leur position pouvant atteindre 10°.

La formule d'Urbach modifiée ([4]) fournit comme valeurs approchées correspondantes des profondeurs de piège :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 105°K........... | 0,26 eV | 150°K......... | 0,37 eV |
| 120 » ... ....... | 0,30 » | 160 » ......... | 0,40 » |
| 136 » ........... | 0,34 » | 176 » ......... | 0,44 » |

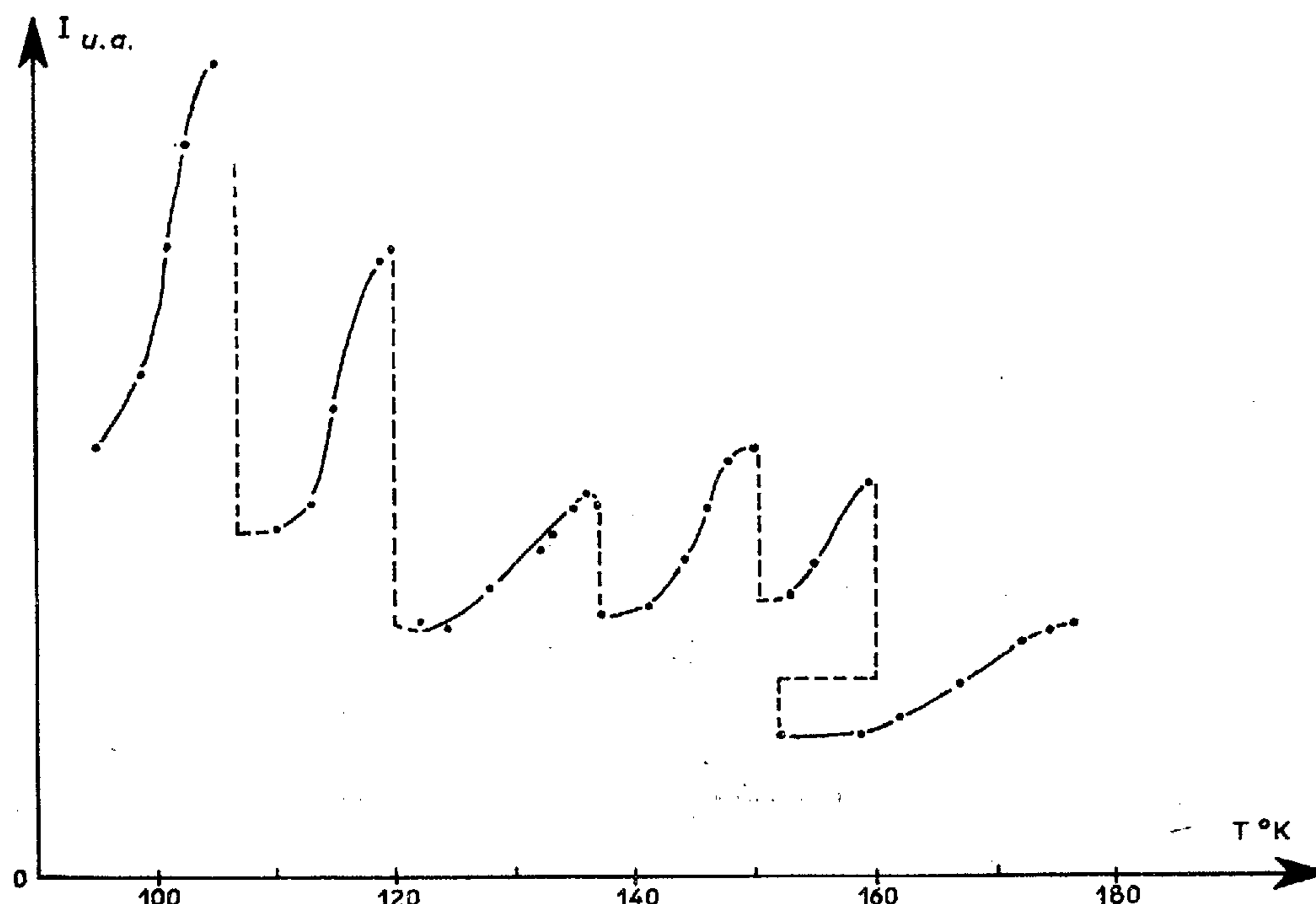



*Fig. 2 : Décomposition de la courbe précédente.*

(*) Séance du 5 février 1962.

([1]) MONOD-HERZEN, NGUYEN-CHUNG-TU et T'KINT DE ROODENBEKE, *Comptes rendus*, 250, 1956, p. 3618.

([2]) M^lle M.-L. BLANCHARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 249.

([3]) HALPERIN, BRANER et ALEXANDER, *Phys. Rev.*, 108, n° 4, 1957, p. 928.

([4]) D. CURIE, *Luminescence cristalline*, p. 155.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul des sections efficaces des réactions* $(n, \gamma)$. Note de M. **Michel Timores**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les formules proposées pour le calcul des sections efficaces des réactions $(n, \gamma)$ sont examinées et retouchées en vue de leur application en dehors de la vallée de stabilité pour une étude théorique de la synthèse des éléments. Les résultats testés dans la vallée sont satisfaisants.

Désirant étudier la synthèse des éléments, situés au-delà du pic du fer, par le processus de capture neutronique rapide, il nous a paru opportun d'obtenir une expression calculable de la section efficace $\sigma$ pour la réaction $(n, \gamma)$.

Nous avons, avec les notations habituelles,

$$\sigma(n, \gamma) = \frac{2\pi^2}{k^2} \sum_J g_J \frac{\langle \Gamma_n^J \rangle . \langle \Gamma_\gamma^J \rangle}{\langle \Gamma_n^J \rangle + \langle \Gamma_\gamma^J \rangle} \frac{1}{D^J},$$

ou encore, en introduisant la section efficace $\sigma_c^J$ de formation du noyau composé,

$$\sigma(n, \gamma) = \sum_J \frac{\sigma_c^J}{1 + \dfrac{k^2 \sigma_c^J}{2\pi^2 g_J} \dfrac{D^J}{\langle \Gamma_\gamma^J \rangle}}.$$

En utilisant l'expression de $\sigma_c^J$ donnée par Blatt et Weisskopf (1) pour des noyaux dont le nombre de masse A est situé dans l'intervalle (64, 125) nous avons obtenu des valeurs de l'ordre d'un barn. Des calculs et des mesures effectués par divers auteurs (2) pour des noyaux stables donnent une valeur de l'ordre de $10^{-4}$ pour le rapport $\langle \Gamma_\gamma^0 \rangle / D^0$, ce rapport diminuant si l'on s'éloigne de la vallée de stabilité. Il vient finalement pour une énergie du neutron incident voisine de 100 keV,

$$\frac{k^2 \sigma_c^J}{2\pi^2 g_J} \frac{D^0}{\langle \Gamma_\gamma^0 \rangle} \sim 10^2 \text{ à } 10^3.$$

En tenant compte de ce résultat, en prenant $\langle \Gamma_\gamma^J \rangle$ indépendant de J et pour expression de $D^J$ (3)

$$D^J = \frac{D^0}{2J + 1},$$

on obtient

$$(1) \qquad \sigma(n, \gamma) = \frac{\pi^2}{k^2} \frac{\langle \Gamma_\gamma \rangle}{D^0} \frac{1}{2I + 1} \sum_J (2J + 1)^2.$$

*Remarques.* — 1° La sommation indiquée dans la formule (1) doit aussi porter sur les parités des différents niveaux de J donné. Nous remarquons qu'une même valeur de J peut s'obtenir pour deux valeurs de $l$ différentes. L'énergie des neutrons incidents de l'ordre de 100 keV permet de se limiter

à $l = 0$ et $l = 1$. En comptant cette même valeur de J deux fois, nous effectuerons approximativement la sommation sur la parité (cette dernière est identique à celle du niveau fondamental pour $l$ nul, opposée pour $l = 1$).

2° Les termes de la somme $\sum_J (2J + 1)^2$ sont rapidement croissants, d'où l'importance de la valeur maximale à considérer pour J. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Utilisant les résultats de Cameron (4) exprimés en température nucléaire $t$, nous obtenons

$$(2) \qquad \frac{\langle \Gamma_\gamma \rangle}{D^0} = 0{,}92.10^{-8} \times A^{-\frac{1}{3}} \int_{t_0}^{t_1} \frac{f_1(t)}{g_1(t)} \exp \frac{f_2(t)}{g_2(t)}.$$

La fonction $f_1(t)$ décroît de U (énergie d'excitation) à zéro, la fonction $g_1(t)$ est monotone croissante et le rapport $f_2(t)/g_2(t)$ reste positif et croissant. La résolution numérique de la relation (2) a été effectuée grâce à la machine du Centre de Calcul électronique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Dans un premier temps, nous avons comparé la formule (1) avec des résultats expérimentaux (5). Nous avons arbitrairement supposé qu'en dessous de 65 keV, il n'y avait qu'une interaction en onde $s$, alors qu'au-dessus, nous avions un mélange d'ondes $s$ et $p$. Les rapports $\sigma_{cal}/\sigma_{obs}$ sont :

| Énergie du neutron incident. | Isotope | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $^{65}_{29}$Cu. | $^{68}_{30}$Zn. | $^{79}_{35}$Br. | $^{81}_{35}$Br. | $^{100}_{42}$Mo. | $^{107}_{47}$Ag. | $^{115}_{49}$In. | $^{138}_{56}$Ba. |
| 24 keV.... | 2,8 | 0,9 | 1,3 | – | 0,6 | 0,5 | 4,4 | 2,0 |
| 200 keV.... | 3,7 | 0,5 | 1,4 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 5,0 | 2,8 |

Ces résultats sont dans l'ensemble satisfaisants. L'écart est cependant important pour $^{115}_{49}$In, or ce noyau est celui des isotopes considérés qui a le spin le plus grand (9/2). Considérant une correction donnée par Cameron (6) nous aboutissons à la formule

$$(3) \quad \sigma(n, \gamma) = \frac{\pi^2}{k^2} \frac{\langle \Gamma_\gamma \rangle}{D^0} \frac{1}{2I+1} \sum_J (2J+1) a t_1 \left[ \exp\left\{ -\frac{J^2}{a t_1} \right\} - \exp\left\{ -\frac{(J+1)^2}{a t_1} \right\} \right],$$

$a$ étant une fonction du nombre de masse A du noyau composé et $t_1$ étant la température nucléaire de ce noyau pour l'énergie U. Remarquons qu'avec cette nouvelle relation, la prépondérance des derniers termes de la somme sur J est beaucoup moins importante. Utilisant la formule (3) nous avons obtenu pour le rapport $\sigma_{cal}/\sigma_{obs}$ de $^{115}_{49}$In : 2,0 à 24 keV et 1,4 à 200 keV.

La moyenne des rapports $\sigma_{cal}/\sigma_{obs}$ est de 1,6, nous l'avons ramenée à l'unité en modifiant la constante de la relation (2); pour ce faire, nous l'avons prise égale à 0,59. De plus, pour tous les noyaux ayant un spin

supérieur ou égal à 5/2, nous utilisons la formule (3). Nous avons trouvé alors, en prenant divers résultats expérimentaux ([7]) :

| | Isotope. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $^{127}_{53}$I. | $^{197}_{79}$Au. | $^{232}_{90}$Th. | $^{238}_{92}$U. |
| Énergie du neutron incident (keV)... | 100 | 24 | 200 | 25 |
| $\sigma_{calc}/\sigma_{obs}$........................ | 1,2 | 0,7 | 2,3 | 1,0 |

Nous pensons donc que la relation (3) [ou la relation (1), plus facile à calculer et utilisable pour $I < 5/2$] vérifiée sur un grand intervalle de valeurs de A, permet d'obtenir des valeurs satisfaisantes des sections efficaces de capture neutronique pour des noyaux situés très en dehors de la vallée de stabilité, noyaux qui peuvent être créés lors d'un processus faisant intervenir une capture neutronique avec une échelle de temps rapide.

Il reste cependant une difficulté : quelle valeur faut-il prendre pour le spin de tels noyaux ? Reprenant une idée de Hoyle ([8]), nous n'envisageons, pour le processus, que les noyaux ayant un nombre de neutrons pair. Pour les noyaux du type pair-pair, nous leur attribuons un spin nul en accord avec les théories déjà émises. Pour les noyaux ayant un A et un Z impairs, nous avons tout d'abord étudié le spin des noyaux du même type situés dans la vallée de stabilité. Nous avons remarqué alors que pour un Z impair donné, les noyaux pair-impair correspondants avaient des spins généralement égaux : ce spin étant demi-entier. Ces résultats sont conformes aux règles du modèle en couche J-J. En dehors de la vallée, nous prendrons donc pour valeur du spin d'un noyau pair-impair, la valeur du spin des noyaux situés dans la vallée et ayant le même Z que le noyau considéré.

Citons, pour terminer, que les résultats déjà obtenus, à l'aide des valeurs de $\sigma$ calculées, pour tenter de retrouver l'abondance des éléments par un processus de capture neutronique rapide sont encourageants.

(1) *Theoretical Nuclear Physics*, chap. VIII.
(2) BILPUCH, *Ann. Phys.*, 10, 1960, p. 455; GIBBONS, *Phys. Rev.*, 122, 1960, p. 182.
(3) CAMERON, *Can. J. Phys.*, 36, 1958, p. 1040; 37, 1959, p. 326.
(4) *Loc. cit.*
(5) LEIPOUNSKY, 2e *Conf. Int. Genève*, 7, 1958, p. 275 (éd. franç.).
(6) *Can. J. Phys.*, 37, 1959, p. 244.
(7) LEIPOUNSKY, *Loc. cit.*; U. S. atomic energy commission « Neutron cross sections ».
(8) *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 547.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détection de rayonnements nucléaires à l'aide de compteurs à barrière de surface or-silicium de très haute résistivité.* Note (*) de MM. **André Coche** et **Paul Siffert**, présentée par M. Francis Perrin.

On a réalisé des compteurs à barrière de surface or-silicium $n$ de résistivité égale à 10 000 Ω-cm. On indique leurs caractéristiques pour la détection des particules α et des électrons.

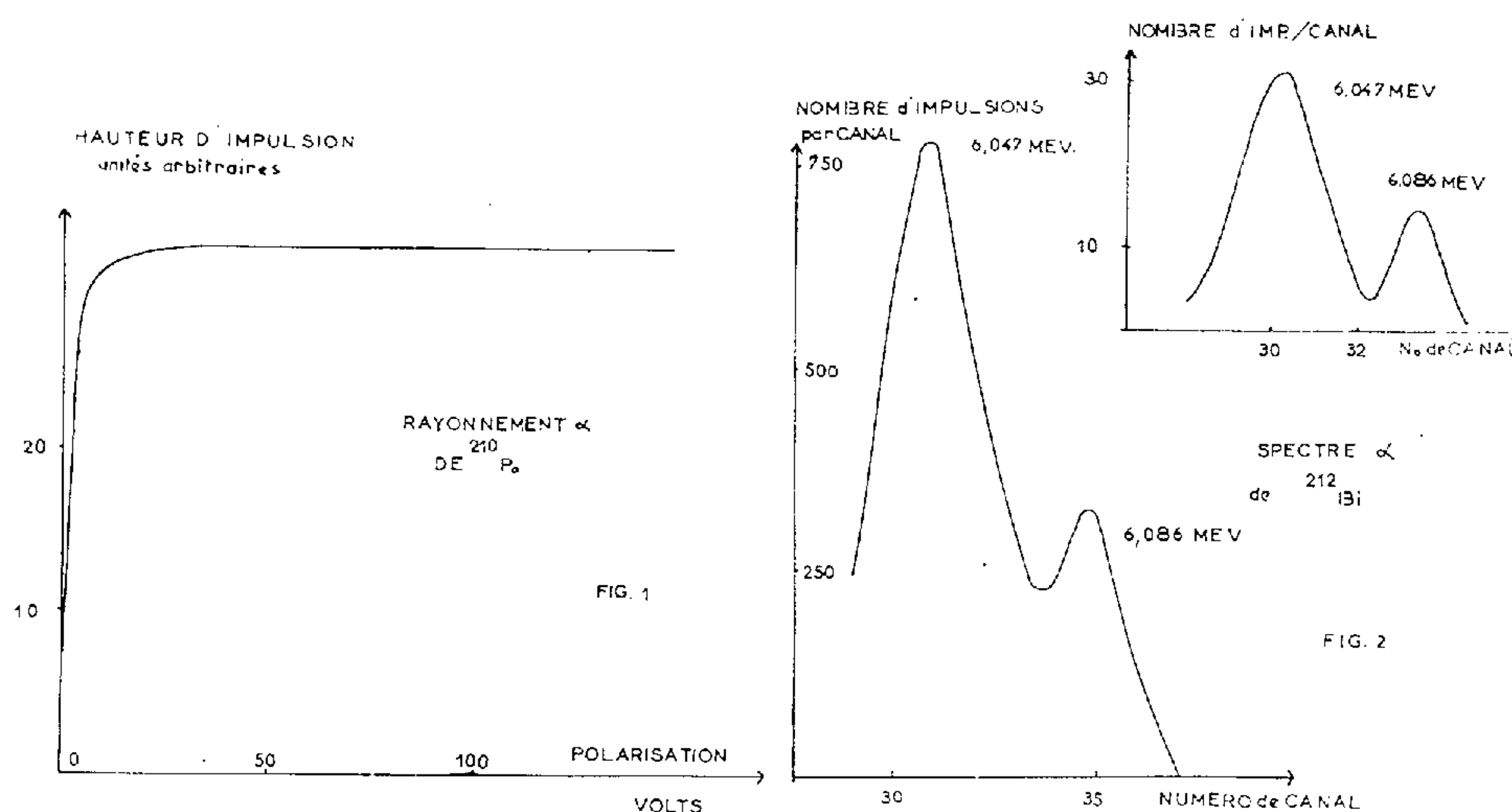
Pour détecter, à l'aide de dispositifs à semi-conducteurs, des rayonnements nucléaires de faible ionisation spécifique, il faut réaliser des compteurs à régions de charge d'espace beaucoup plus épaisses que celles nécessaires dans le cas des particules ionisantes lourdes (α, protons). Mayer (1), et Elliott (2) ont mis au point, par migration de lithium suivant la technique de Pell, des diodes *n-i-p* dans lesquelles la zone désertée peut s'étendre sur quelques millimètres.

L'épaisseur de cette région sensible, dans une jonction ou dans un détecteur à barrière de surface, est à peu près proportionnelle à $(\rho V)^{1/2}$ ($\rho$, résistivité du matériau; V, polarisation inverse appliquée). Pour atteindre le but recherché, mise à part la méthode mentionnée ci-dessus, il faudrait augmenter la polarisation applicable à la diode, mais celle-ci est limitée, surtout à la température ambiante, par la tension de claquage et par les valeurs élevées que prennent alors les courants de fuite. On est donc amené à employer un semi-conducteur de haute résistivité. Jusqu'à maintenant, les seuls détecteurs de ce type fonctionnant à faible tension sont obtenus par diffusion, généralement de phosphore dans du silicium $p$ [Donovan (3), Mac Kenzie (4), Wegner (5)].

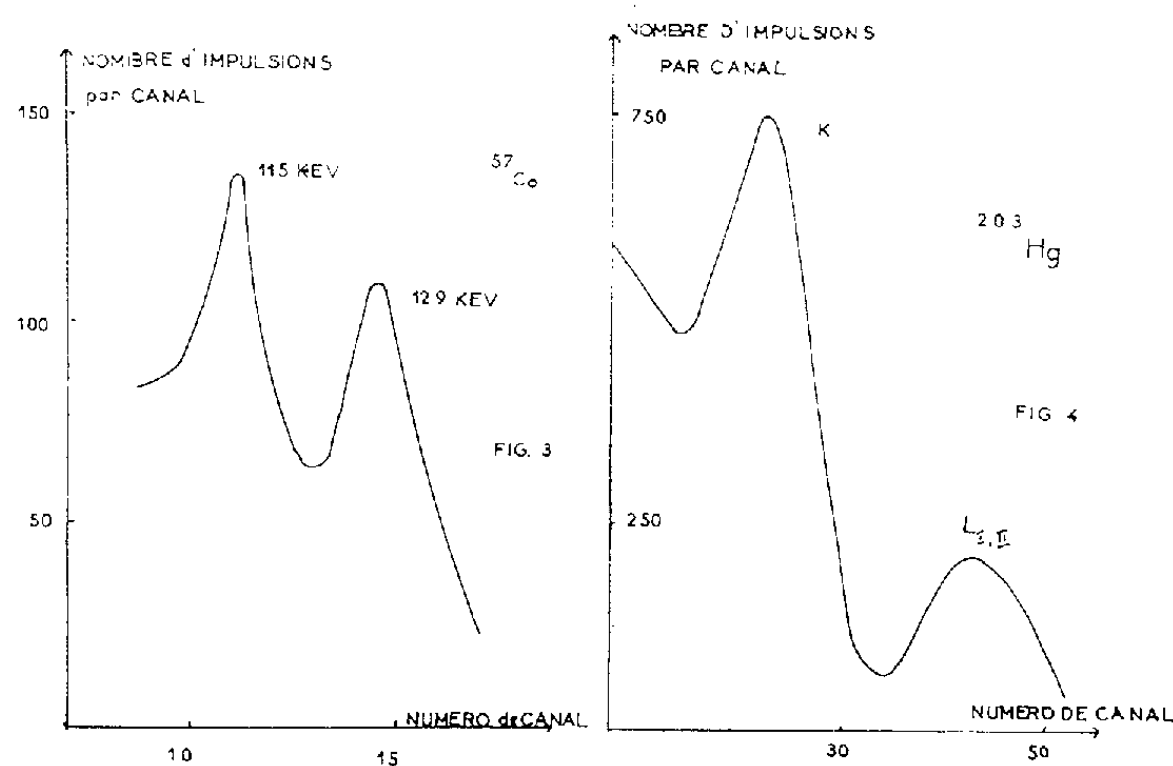
Nous avons réalisé une vingtaine de compteurs à barrière de surface or-silicium $n$, à partir d'un matériau de résistivité au moins égale à 10 000 Ω-cm (Société française Siemens). Celui-ci était fourni sous forme de plaquettes de surfaces variables (les détecteurs ont des aires utiles comprises entre 7 et 78 mm²) et d'épaisseur égale à 500 μ. Elles sont placées, pendant quelques minutes, dans une solution décapante (type CP 4 A : 5 à 6 parties d'acide nitrique à 40° Bé, 3 parties d'acide fluorhydrique à 49 %, 3 parties d'acide acétique glacial). Après un lavage très soigné, on dépose, par évaporation sous vide, une couche semi-transparente d'or sur l'une des faces, puis une couche d'aluminium sur l'autre. Après stabilisation des caractéristiques de la diode, des contacts sont réalisés, soit par pression, soit par l'intermédiaire d'un ciment conducteur. Les courants inverses sont de l'ordre de 0,25 μA à 100 V et des tensions inverses de quelques centaines de volts peuvent être appliquées.

*a. Détection des rayonnements α.* — La courbe (*fig.* 1) représentant la hauteur de l'impulsion de sortie, produite par les particules α de $^{210}$Po

tombant sur la face d'entrée (côté or), en fonction de la polarisation appliquée, met en évidence un palier à une cinquantaine de volts environ, ce qui indique que la capacité de la diode ne varie plus avec la tension et que la région de charge d'espace s'étend sur toute l'épaisseur de la plaquette. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait qu'une irradiation de la




face arrière (côté aluminium) par le même rayonnement produit une impulsion de hauteur sensiblement égale à celle observée dans le cas précédent.




En utilisant un préamplificateur à faible bruit constitué par des tubes nuvistors ([6]), nous avons obtenu, avec le rayonnement $\alpha$ de $^{210}$Po, sans canaliseur et à la température ambiante, une largeur à mi-hauteur du pic, égale respectivement à 13 et 19 keV pour des aires utiles de 7 et 78 mm$^2$. La figure 2 montre le spectre du rayonnement $\alpha$ de $^{212}$Bi avec les deux raies d'énergies 6,047 et 6,086 MeV. Pour les particules $\alpha$ d'énergies

inférieures à 9 MeV dont nous disposions, la réponse du compteur est linéaire dès qu'une polarisation de 2 V est appliquée.

*b. Détection des électrons.* — Grâce à l'épaisseur de la région de charge d'espace pratiquement égale à celle du matériau de départ, nous avons pu détecter des électrons de faible énergie : électrons de conversion de $^{57}$Co, $^{203}$Hg et $^{137}$Cs. Les figures 3 et 4 représentent les spectres observés respectivement dans le cas de $^{57}$Co (115 et 129 keV) et de $^{203}$Hg (196

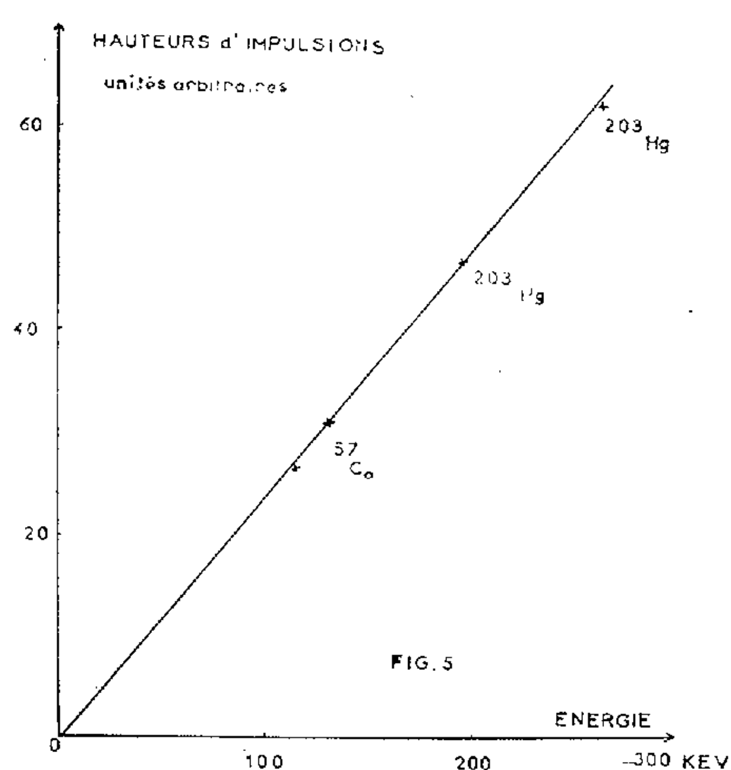


FIG. 5

et 264 keV). Nous avons vérifié, par une expérience d'absorption, que la contribution du rayonnement $\gamma$ est faible (elle est due essentiellement à l'effet Compton). La figure 5 fait ressortir la réponse linéaire du compteur (polarisé à 20 V) pour des électrons d'énergie inférieure à 300 keV. Bien que nous ayions séparé les raies K et L de $^{137}$Cs, nous n'avons pas représenté les points correspondant à ces rayonnements, la profondeur de la zone sensible du détecteur étant trop faible pour absorber ceux-ci complètement.

Nous espérons disposer de silicium de plus grande épaisseur et de même résistivité afin de poursuivre ces expériences.

(*) Séance du 22 janvier 1962.

(1) J. W. MAYER, N. A. BAILY et H. L. DUNLAP, *Conference on Nuclear Electronics*, Belgrade, 1961.

(2) J. H. ELLIOTT, *Nucl. Instr. Meth.*, 12, 1961, p. 60.

(3) P. F. DONOVAN, G. L. MILLER et B. M. FOREMAN, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 5, n° 5, 1960, p. 355.

(4) J. M. MAC KENZIE et G. T. EVAN, *I. R. E. Trans. Nucl. Sc.*, 8, 1961, p. 50.

(5) H. E. WEGNER, *I. R. E. Trans. Nucl. Sc.*, 8, 1961, p. 103.

(6) S. GORODETSKY, M. PORT et J. GRAFF, *Nucl. Instr. Meth.* (sous presse).

*(Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.)*

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Modes de précession de l'aimantation nucléaire dans une substance magnétique.* Note (*) de M. **Pierre-Gilles de Gennes**, Mme **Françoise Hartmann-Boutron** et M. **Philip Alan Pincus**, présentée par M. Francis Perrin.

Les interactions indirectes entre spins nucléaires dans un milieu magnétique modifient leur fréquence de précession. Il en résulte un déplacement de fréquence en champ nul et une anomalie du rapport gyromagnétique apparent, qui sont observables à basse température dans les matériaux à fortes concentrations en spins nucléaires.

1. Considérons une sphère ferromagnétique d'aimantation électronique uniforme $\vec{M}$ et d'aimantation nucléaire $\vec{m}$, en présence d'un champ $H_0[> (4\pi/3)M_0]$, parallèle à Oz. Pour de faibles déviations par rapport à l'équilibre, l'équation de mouvement de l'aimantation nucléaire s'écrit

$$\frac{dm^-}{dt} = i\omega m^- = -i\gamma_n[(\alpha M_0 + H_0)m^+ - m_0\alpha M^+], \tag{1}$$

$\alpha\vec{M} = \vec{H}_n$ est le champ hyperfin agissant sur les noyaux, $m_0$ et $M_0$ les aimantations à l'équilibre, $\gamma_n$ et $\gamma_e$ les facteurs gyromagnétiques correspondants.

Aux fréquences (nucléaires) qui nous intéressent ($\omega \ll \gamma_e H_0$) le moment électronique $\vec{M}$ suit immédiatement le champ $\alpha\vec{m}$ qui lui est appliqué :

$$M^+ = \frac{H_n}{H_0 + H_A} m^+ = \eta m^+, \tag{2}$$

$H_A$ est le champ d'anisotropie et $\eta$ n'est autre que le facteur d'accroissement qui intervient dans le calcul des signaux de résonance nucléaire (¹), En reportant (2) dans (1) on obtient la fréquence de résonance

$$-\omega = +\gamma_n H_n\left(1 - \eta\frac{m_0}{M_0}\right) - \gamma_n H_0. \tag{3}$$

On attend d'après (3) un déplacement de la fréquence en champ nul [égal à $-\eta(m_0/M_0)$ en valeur relative] et une relation $\omega(H_0)$ non linéaire (puisque $\eta$ dépend de $H_0$). L'effet peut être observable aux basses températures dans les matériaux à forte concentration en spins nucléaires. On a alors typiquement : $\eta \sim 100$, $m_0/M_0 \sim 10^{-3}/T$ et $\eta(m_0/M_0) \sim 2.10^{-4}$ à 4° K.

2. A l'échelle microscopique, ce déplacement peut être expliqué de la façon suivante : il existe entre les spins nucléaires une interaction indirecte à longue portée par l'intermédiaire des spins électroniques (²). Si l'on

calcule les modes d'ondes de spin nucléaires résultant de cette interaction, on obtient les relations de dispersion

$$(4) \qquad -\frac{\omega}{\gamma_n} = H_n + H_0 + \frac{\gamma_e H_n \alpha m_0}{-\omega_k + \omega},$$

$\omega_k = \gamma_e [H_0 + H_A + H_{ex} a^2 k^2]$ est la fréquence des ondes de spin électroniques, $a$ la distance interatomique.

On vérifie aisément que (3) et (4) coïncident lorsque : $a$. $k^{-1}$ est grand devant la portée $e \sim a\sqrt{H_{ex}/(H_0 + H_A)}$ de l'interaction indirecte; $b$. $\omega \ll \gamma_e (H_0 + H_A)$. Lorsque $k^{-1} < e$ la fréquence $\omega$ tend vers $-\gamma_n H_n$. On peut se demander si cette loi de dispersion, relative à un système nucléaire très éloigné de la saturation a une signification physique véritable. La réponse est obtenue en calculant pour chaque mode la largeur de raie $\Delta\omega$ due à l'interaction indirecte, par une méthode de moments (²).

Lorsque le taux de polarisation nucléaire est faible, $\Delta\omega$ est pratiquement indépendant de $k$, et donné par (²)

$$(5) \qquad \Delta\omega = \frac{1}{2\pi S}\left(\frac{I(I+1)}{24\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(\gamma_n H_n)^2}{\gamma_e H_{ex}} \left(\frac{H_{ex}}{H_0 + H_A}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

Il faut comparer cette largeur à la largeur de bande $\delta\omega$ du spectre d'ondes de spin

$$(6) \quad |\delta\omega| = \frac{\gamma_n H_n^2}{H_0 + H_A} \frac{m_0}{M_0}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{|\delta\omega|}{\Delta\omega} = 2\pi S\left(\frac{24\pi}{I(I+1)}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\gamma_e m_0}{\gamma_n M_0}\left(\frac{H_{ex}}{H_0 + H_A}\right)^{\frac{3}{4}}.$$

Dans les cas favorables (composés de Mn ou Co) on aurait

$$\frac{m_0 \gamma_e}{M_0 \gamma_n} \sim \frac{10^{-2}}{T}, \qquad H_e \sim 10^5 \text{ Oe}, \qquad H_A \sim 10^3 \text{ Oe} \qquad \text{et} \qquad \frac{|\delta\omega|}{\Delta\omega} > 1 \text{ pour } T < 2^\circ \text{K}.$$

Le déplacement de fréquence serait donc observable aux basses températures (s'il n'y a pas d'autres contributions à la largeur de raie).

3. On peut se demander si le déplacement $\delta\omega$ a un effet sensible sur la chaleur spécifique des spins nucléaires. Lorsque $k_B T > \hbar\gamma_n H_n$ la chaleur spécifique est de la forme $P/T^2$. La modification $\delta P$ du coefficient, due aux interactions indirectes peut être calculée par une méthode de trace : on obtient

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{I(I+1)}{24\pi S^2} \frac{\omega_N^2}{\omega_{ex}^2}\left(\frac{H_{ex}}{H_0 + H_A}\right)^{\frac{1}{2}} \sim 10^{-6}.$$

L'effet est donc négligeable dans ce domaine. Pour $k_B T < \hbar\gamma_n H_n$ les modes nucléaires (4), de $k$ petit, ont un net déplacement de fréquence, mais la fraction des modes affectées est, d'après la loi de dispersion décrite plus haut, d'ordre $(a/e)^3 \sim [(H_0 + H_A)/H_{ex}]^{3/2}$, donc l'effet est encore très petit.

4. Dans une *paroi de Bloch* où le spectre d'excitation des spins électroniques s'étend jusqu'aux très basses fréquences ([3]), ([4]), on s'attend à avoir des effets particulièrement forts. On peut montrer qu'il existe un mode où les spins nucléaires précessent en phase, l'amplitude de leur précession étant maximale au centre de la paroi et nulle au dehors. Dans un *isolant* on obtient, pour un spin situé au centre de la paroi

$$\omega = +\gamma_n H_n\left(1 - \frac{1}{2}\frac{m_0}{M_0}\eta_{\max}\right). \tag{7}$$

$\eta_{\max}$ est le facteur d'accroissement de la résonance nucléaire pour un spin situé juste au centre de la paroi ($\eta_{\max} > 10^3$); le facteur $1/2$ vient de ce que le champ hyperfin modulé qui agit sur les noyaux a ici une polarisation rectiligne. Dans les *métaux* ferromagnétiques l'effet est réduit à cause de l'amortissement dû aux courants de Foucault.

5. Dans un *antiferromagnétique*, il faut écrire de la même façon les équations du mouvement, relatives aux deux sous-réseaux nucléaires $\vec{m}_1$, $\vec{m}_2$ :

$$\left\{\begin{aligned} -\frac{\omega}{\gamma_n} m_1^+ &= (H_0 + \alpha M_0)\, m_1^+ - m_0\,\alpha M_1^+,\\ -\frac{\omega}{\gamma_n} m_2^+ &= (H_0 - \alpha M_0)\, m_2^+ - m_0\,\alpha M_2^+. \end{aligned}\right. \tag{8}$$

Dans l'approximation statique $\left(\omega \ll \gamma_e\sqrt{2\,H_{ex}\,H_A}\right)$ les aimantations $\vec{M}_1$, $\vec{M}_2$ des deux sous-réseaux électroniques sont données par

$$\left\{\begin{aligned} M_1^+(H_{ex} + H_A + H_0) + M_2^+ H_{ex} &= H_n m_1^+,\\ M_1^+ H_{ex} + M_2^+(H_{ex} + H_A - H_0) &= H_n m_2^+ \end{aligned}\right. \tag{9}$$

On obtient finalement (pour $H_e \gg H_A$)

$$-\frac{\omega}{\gamma_n} = H_n\left(1 - \frac{H_n}{2H_A}\frac{m_0}{M_0}\right) + H_0\left(1 + \frac{H_n^2}{2H_e H_A}\frac{m_0}{M_0}\right). \tag{10}$$

Il y a donc ici un déplacement de la fréquence en champ nul, de même ordre de grandeur que pour les ferromagnétiques, et aussi une modification du rapport gyromagnétique apparent $\partial\omega/\partial H_0$. Comme dans le cas ferromagnétique, ceci provient de ce que les interactions indirectes sont modifiées lorsqu'on applique un champ extérieur. L'effet pourrait être important dans les antiferromagnétiques de faible anisotropie. Il paraît trop faible, par contre, pour expliquer les anomalies observées sur $CoF_2$ ([5]).

(*) Séance du 5 février 1962.

([1]) A. M. Portis et A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 5, p. 205 S.
([2]) H. Suhl, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 333.
([3]) J. M. Winter, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 452.
([4]) P. G. de Gennes et F. Hartmann-Boutron, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1662.
([5]) V. Jaccarino, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 163.

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Ferromagnétisme nucléaire dans le référentiel tournant.* Note (*) de M. **Anatole Abragam**, transmise par M. Francis Perrin.

On suggère une nouvelle méthode pour la production et l'observation de phénomènes coopératifs en magnétisme nucléaire.

Dans une Note précédente (I) ([1]) nous avions discuté la possibilité d'observer des phénomènes coopératifs en magnétisme nucléaire en refroidissant les spins nucléaires en deux étapes.

La première étape était constituée par une polarisation dynamique des noyaux, par effet Overhauser ou effet solide, effectuée à une température $T_L$ dans un champ élevé $H_0$. On obtenait ainsi une température nucléaire $T_i \sim T_L(\gamma/\gamma_e)$. Dans une seconde étape on coupait le champ aboutissant à une température nucléaire

(1) $$T_f \sim T_i \frac{H_L}{H_0} \sim T_L\left(\frac{\gamma}{\gamma_e}\right)\left(\frac{H_L}{H_0}\right),$$

où les notations sont celles de (I), le champ local $H_L$ étant défini par la formule (2) de (I).

Le but de la présente Note est de faire remarquer que la seconde étape peut être avantageusement remplacée par un passage du système de spins nucléaires dans le référentiel tournant à l'aide d'un champ de radiofréquence d'amplitude $H_1$, et de fréquence $\omega$ voisine de la fréquence de Larmor $\omega_I = -\gamma H_0$. Après polarisation dynamique, la température $T_i$ des spins nucléaires subsiste pendant un temps de l'ordre du temps de relaxation spin-réseau nucléaire. Appliquons alors le champ $H_1$ à une fréquence $\omega^0$ telle que

$$|\Delta\omega| = |\omega_I - \omega^0| \gg |\gamma H_1|, |\gamma H'_L|,$$

où $H'_L$, champ local dans le système tournant, se déduit de l'hamiltonien spin-spin tronqué $\tilde{\mathcal{H}}_{SS}$ de Van Vleck de la même façon que $H_L$ se déduit de l'Hamiltonien de spin $\mathcal{H}_{SS}$ complet ([2]). On a alors dans le système tournant une température de spin $T_i^R \sim \pm T_i|\Delta\omega/\omega_I|$. Si l'on fait tendre adiabatiquement $\Delta\omega$ vers zéro, la température $T^R$ dans le système tournant varie comme $(H_1^2 + (\Delta\omega^2/\gamma^2) + H_L'^2)^{1/2}$. La température la plus basse obtenue à exacte résonance est

$$T_f^R \sim T_i^R (H_1^2 + H_L'^2)^{\frac{1}{2}} \left|\frac{\gamma}{\Delta\omega}\right| \simeq \frac{\pm T_i (H_1^2 + H_L'^2)^{\frac{1}{2}}}{H_0}$$

ou encore, si $H_1 \ll H'_L$ :

(2) $$T_f^R \simeq \pm \frac{T_i H'_L}{H_0} \simeq \pm T_L \frac{H'_L}{H_0} \frac{\gamma}{\gamma_e}.$$

On voit qu'on n'obtient des températures aussi basses que par désaimantation dans le système du laboratoire [1].

Le fait qu'elles soient même plus basses dans le rapport $H'_L/H_L$ est compensé par le fait que les interactions tronquées spin-spin dont on attend des effets coopératifs sont réduites dans le même rapport.

Du point de vue expérimental, il y a un avantage certain à utiliser le référentiel tournant. L'observation de l'aimantation nucléaire (ou la constatation de son absence) dans un état ordonné des spins nucléaires est infiniment plus facile dans le référentiel tournant que dans le système de laboratoire en champ nul, soit qu'elle se fasse dans les métaux par observation du déplacement de la raie électronique par le champ nucléaire [1], soit *a fortiori* qu'elle se fasse par détection directe du signal nucléaire. De même, le spectre d'absorption du système de spins nucléaires dans le référentiel tournant s'étudie simplement par « rotary saturation » [2].

On peut ajouter à ce qui précède les remarques suivantes :

*a.* Le champ local $H'_L$ dépend de l'orientation des axes cristallins par rapport au champ $H_0$. Dans un échantillon polycristallin il y aura, d'après (2), une distribution des températures et le passage de l'état non ordonné à l'état ordonné ne sera pas une transition franche pour un échantillon polycristallin.

*b.* L'interaction spin-spin tronquée a la forme

$$(3) \qquad \tilde{\mathcal{H}}_{SS} = \frac{3}{2} \sum_{<k} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{jk}^3} \left( I_j^z I_k^z - \frac{1}{3} \vec{I}_j . \vec{I}_k \right) (1 - 3\cos^2 \theta_{jk}),$$

différente de l'interaction dipôle-dipôle habituelle.

La possibilité, pour de telles interactions, de produire des états ordonnés constitue un problème théorique nouveau.

*c.* On peut aussi polariser dynamiquement les noyaux en régime permanent en présence du champ radio $H_1$ à une fréquence $\omega = \omega_I - \Delta\omega$. On peut montrer alors que, sous certaines hypothèses simplificatrices, telles que la brièveté du temps de corrélation électronique et l'absence de corrélation entre les champs électroniques « vus » par deux spins nucléaires voisins, l'effet Overhauser conduit à une température de spin nucléaire :

$$(4) \qquad \frac{1}{T_f^R} = \pm \frac{1}{T_i} \frac{|\gamma H_0 \Delta\omega|}{[\Delta\omega^2 + \gamma^2 (H_1^2 + 2 H_L'^2)]}$$

et que la température minimale $T_f^R$ obtenue pour $\Delta\omega^2 = 2\gamma^2 H_L'^2$ (en supposant $H_1^2 \ll H_L'^2$) est

$$(5) \qquad T_f^R = \pm 2\sqrt{2} \frac{\gamma}{\gamma_e} \frac{H'_L}{H_0},$$

c'est-à-dire plus grande que (2) par un facteur $2\sqrt{2}$.

*d.* On remarquera que, bien que $H_1^2$ puisse être rendu beaucoup plus petit que $H_L'^2$, il n'est pas possible de passer à la limite et faire $H_1 = 0$.

Un champ *r-f* minimum est nécessaire pour définir une température de spin dans le référentiel tournant.

*e*. Les formules (1), (2) et (5) sont obtenues dans l'approximation linéaire de températures grandes par rapport à la force de l'interaction spin-spin.

Une condition nécessaire pour l'apparition de phénomènes coopératifs est que les valeurs numériques calculées par ces formules à partir de conditions expérimentales données ne soient pas grandes par rapport à la force des interactions.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) A. ABRAGAM, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 227.

(2) A. G. REDFIELD, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectroscopique de la réaction de l'oxygène atomique ou de l'azote activé avec les hydrocarbures chlorés ou bromés. Observation de la transition* $(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$ *de la molécule* $N_2^+$ *dans certaines réactions.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier, Louis Marsigny** et **Mohamed Ben Caid**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude spectroscopique de la réaction de l'oxygène ou de l'azote, activés par décharge électrique haute tension, avec des hydrocarbures chlorés ou bromés est réalisée. Certaines de ces réactions montrent la présence de radicaux OH $(^2\Sigma - {}^2\Pi)$; CH $(^2\Sigma - {}^2\Pi)$ et $(^2\Delta - {}^2\Pi)$; CN $(^2\Sigma - {}^2\Sigma)$; NH $(^3\Pi - {}^3\Sigma)$; CCl; CBr.ClO; ainsi que celle des molécules $Cl_2$ et $N_2$. D'autre part, l'émission de la transition $(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$ de la molécule $N_2^+$ est observée dans la réaction de l'azote activé avec les hydrocarbures bromés.

Lors d'un récent travail, certains d'entre nous et P. Deschamps ont étudié la réaction de l'azote activé avec les hydrocarbures chlorés et bromés (1). En vue d'étudier plus particulièrement l'émission des radicaux CBr et ClO, cette étude a été reprise avec une plus grande variété de produits (2) que nous avons fait réagir avec l'oxygène ou l'azote, excités par la décharge électrique haute tension, selon des conditions expérimentales précédemment décrites (3), (4).

Dans toutes les réactions réalisées avec l'oxygène atomique, il est possible d'observer la présence des radicaux OH $(^2\Sigma - {}^2\Pi)$ et CH $(^2\Sigma - {}^2\Pi)$ ou $(^2\Delta - {}^2\Pi)$. Avec les hydrocarbures chlorés, l'émission des radicaux CCl et $Cl_2$ est également observée (*fig.* 1). Dans le cas des hydrocarbures bromés, une émission recouverte par celle de la séquence $v' - v'' = 1$ de $OH(^2\Sigma - {}^2\Pi)$, se présente sous l'aspect d'un fond continu, compris entre 2 870 et 2 940 Å, que nous attribuons au radical CBr (5), (6). Sur ce fond continu se détachent des bandes diffuses, mal définies, pour lesquelles aucune mesure de la longueur d'onde n'a été possible.

Outre l'émission déjà signalée des radicaux CN $(^2\Sigma - {}^2\Sigma)$; CH $(^2\Sigma - {}^2\Pi)$ et $(^2\Delta - {}^2\Pi)$; NH $(^3\Pi - {}^3\Sigma)$, ainsi que celle du deuxième système positif de l'azote, l'émission de la transition $(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$ de $N_2^+$, est observée dans la réaction de l'azote activé avec les hydrocarbures bromés. Cette émission est particulièrement intense dans le cas du 1.2-dibromopropane ($CH_2Br—CHBr—CH_3$). L'examen de la figure 1 montre en effet la présence des bandes (0, 1) à 4 278,1 Å; (1, 2) à 4 236,5 Å; (0, 0) à 3914,4 Å; (2, 0) à 3 308 Å; (3, 1) à 3 298,7 Å; (4, 2) à 3 293,4 Å. Les bandes (1, 1), (2, 2), (1, 0) et (2, 1) situées respectivement à 3 884,3, 3 857,9, 3 582,1 et 3 563,9 Å sont vraisemblablement émises, mais masquées par l'importante émission du système violet de CN $(^2\Sigma - {}^2\Sigma)$.

L'émission de la bande (0, 0) située à 3 914,4 Å est particulièrement forte. Il est à noter qu'une raie de résonance du brome, assez intense, située à 3 914 Å, peut se juxtaposer à la précédente émission et la renforcer.

En tout état de cause, la facilité avec laquelle la molécule $Br_2$ est ionisée dans les flammes, constitue un facteur favorable à la production de la molécule $N_2^+$ dans l'état ($B^2\ \Sigma_u^+$), rendant ainsi possible l'observation de la transition ($B^2\ \Sigma_u^+ - X^2\ \Sigma_g^+$), qui n'a pas encore été signalée dans les réactions de l'azote activé, en flammes atomiques.

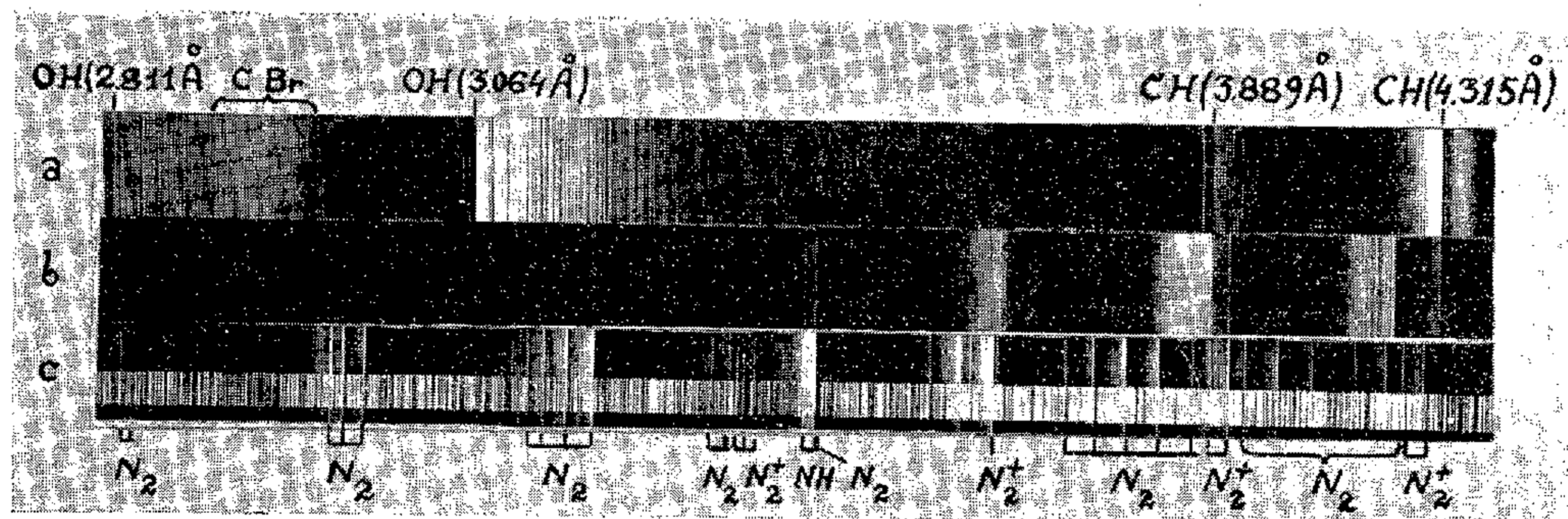



Fig. 1.
(*a*) Flamme oxygène activé-dibromo-1.2 propane.
(*b*) Flamme azote activé-dibromo-1.2 propane.
(*c*) Décharge électrique à travers l'azote pur.

L'émission du radical ClO, absente dans la réaction de l'oxygène atomique avec les hydrocarbures chlorés, est cependant observée dans la réaction de celui-ci avec $CH_3Cl$, soumis lui-même à une décharge électrique haute tension, distincte de celle qui active l'oxygène. Cette émission se présente sous la forme d'un système de bandes assez faibles, dégradées vers le rouge, couvrant l'intervalle 3 587-4 502 Å. Ce système de bandes, signalé par l'un d'entre nous et A. G. Gaydon [7] a été observé pour la première fois dans la flamme de l'hydrogène réagissant avec un mélange d'oxygène et de chlore, à la pression atmosphérique.

(*) Séance du 5 février 1962.

[1] G. Pannetier, L. Marsigny et P. Deschamps, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 857.
[2] $CH_3Cl$, $CH_2Cl_2$, $CHCl_3$, $CH_2Br_2$, $CHBr_3$, $C_2H_5Br$, $C_2H_4Br_2$, $CH_2Br-CHBr-CH_3$.
[3] H. Guénebaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 962.
[4] G. Pannetier, H. Guénebaut et L. Marsigny, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1670.
[5] E. H. Coleman et A. G. Gaydon, *Disc. Far. Soc.*, 2, 1947, p. 166.
[6] G. Pannetier et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 72.
[7] G. Pannetier et A. G. Gaydon, *Nature*, 161, 1948, p. 242.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.*)

COUCHES MINCES. — *Variations des constantes optiques des couches très minces de cuivre en fonction de la longueur d'onde.* Note (*) de MM. **Roger Payan** et **Georges Rasigni**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a tracé pour six couches très minces de cuivre, étudiées sous un vide de $3.10^{-6}$ Torr, les courbes donnant les variations des facteurs d'absorption $A = 1 - T - R$ et $A' = 1 - T - R'$ ainsi que du produit $2\nu\kappa d$ en fonction de la longueur d'onde.

1. *Introduction.* — Il a été montré récemment [1], [2], dans le cas des couches très minces d'argent, l'analogie que présentent les courbes, donnant les variations du produit $2\nu\kappa$ et de la différence $\nu^2 - \kappa^2$ — Cte en fonction de la longueur d'onde, avec les caractéristiques des résonateurs de fréquence propre déterminée. On a montré dans ces articles l'intérêt qu'il y a à effectuer les mesures sous le vide même ayant servi à préparer les couches. En effet, on a noté un déplacement de la longueur d'onde propre du résonateur d'environ 500 Å entre l'étude faite sous vide et à l'air. Dans le cas des couches très minces de cuivre une telle étude comparative n'est plus possible, le cuivre en dépôt très mince s'altère très rapidement à l'air et les couches deviennent transparentes en quelques heures.

2. *Préparation et étude des lames.* — Le cuivre est déposé en couches très minces sur un support en quartz, par vaporisation thermique, sous un vide de $3.10^{-6}$ Torr. Un disque de Talbot permet de réaliser simultanément six couches dont les épaisseurs croissent approximativement en progression arithmétique. Ces six couches numérotées $Z_1$ à $Z_6$ sont repérées par leurs épaisseurs massiques respectives : 0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2 et 2,4 mμ.

On mesure le facteur de transmission T ainsi que les facteurs de réflexion : R côté vide et R′ côté support [3] pour onze longueurs d'onde, comprises entre 4 000 et 7 250 Å. Ces mesures sont faites uniquement sous le vide qui a servi à préparer les couches minces de cuivre.

3. *Résultats expérimentaux.* — La figure 1 donne les variations de R, R′, T en fonction de la longueur d'onde. Les courbes passent par des extrémums très marqués, qui se déplacent vers les grandes longueurs lorsque l'épaisseur du dépôt de cuivre augmente.

Les figures 2 et 3 donnent les variations des quantités $A = 1 - T - R$ et $A' = 1 - T - R'$ en fonction de la longueur d'onde. Pour une même épaisseur de cuivre ces courbes passent par des extrémums qui ont même abscisse. Le lieu des extrémums se déplace également vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur augmente.

La relation de Wolter [4] étant vérifiée il n'est pas possible de calculer séparément $\nu$ et $\kappa$. Mais, si l'on désigne par $d$ l'épaisseur de la couche, il

est possible de déterminer le produit $2\nu\varkappa d$. Les formules de Wolter [4] donnent en effet :

$$2\nu\varkappa d = \frac{\lambda}{2\pi}\cdot\frac{n}{n-1}\cdot\frac{R-R'}{T}.$$

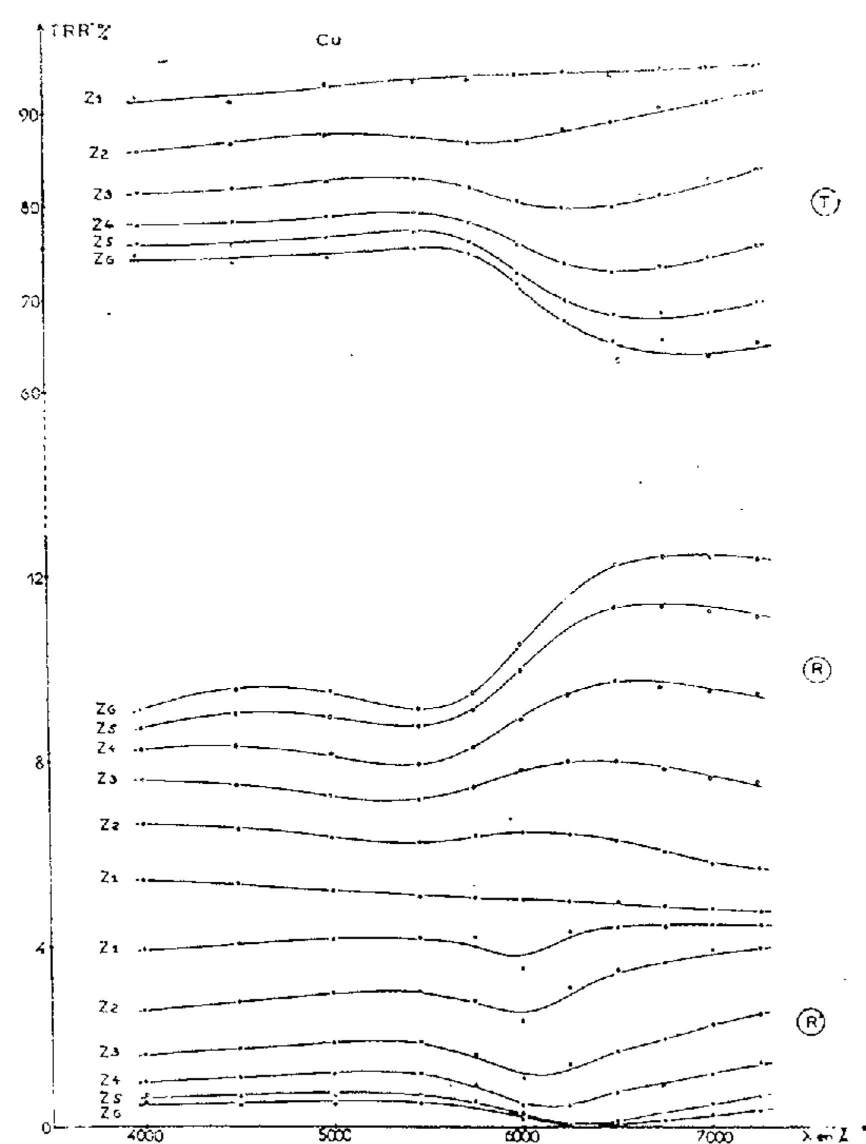



Fig. 1. — Variations de R, R′ et T en fonction de la longueur d'onde.

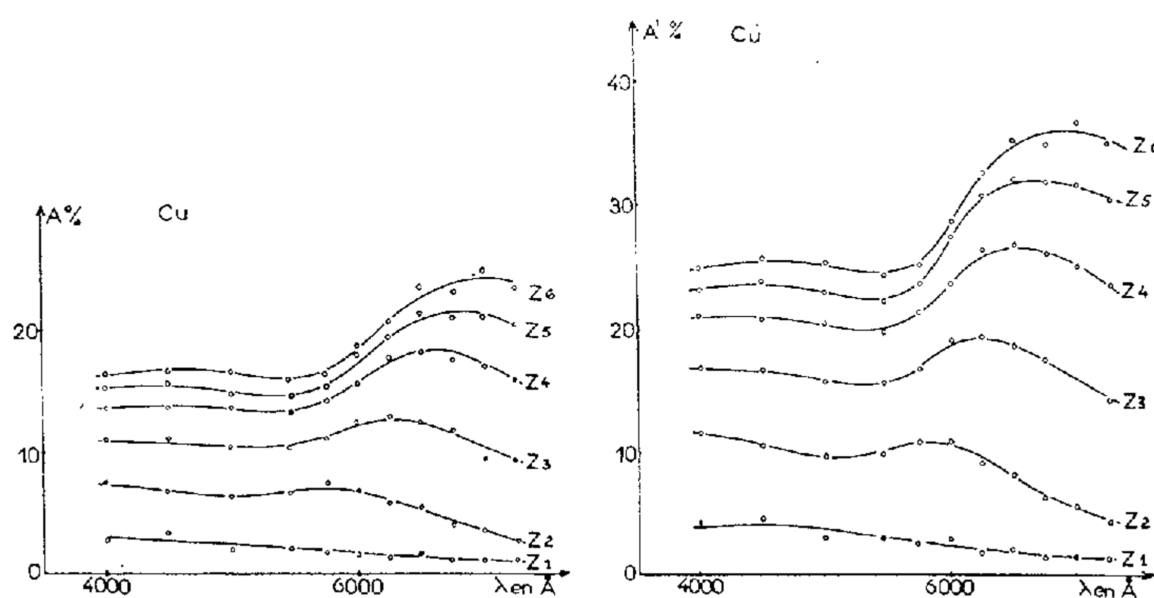



Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Variations de $A = 1 - T - R$ en fonction de la longueur d'onde.
Fig. 3. — Variations de $A' = 1 - T - R'$ en fonction de la longueur d'onde.

La figure 4 représente, tracées à une échelle arbitraire, les variations du produit $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde.

Le produit $2\nu\varkappa d$ passe par un maximum; ce maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur croît. Les courbes sont

plus complexes que dans le cas de l'argent. On remarque en effet que l'absorption des radiations de longueur d'onde inférieure à celle qui correspond à l'extrémum est déjà notable. Lorsque l'épaisseur de la couche de cuivre tend vers zéro, l'abscisse de l'extrémum tend vers une longueur d'onde limite comprise entre 5 800 et 6 00 Å.

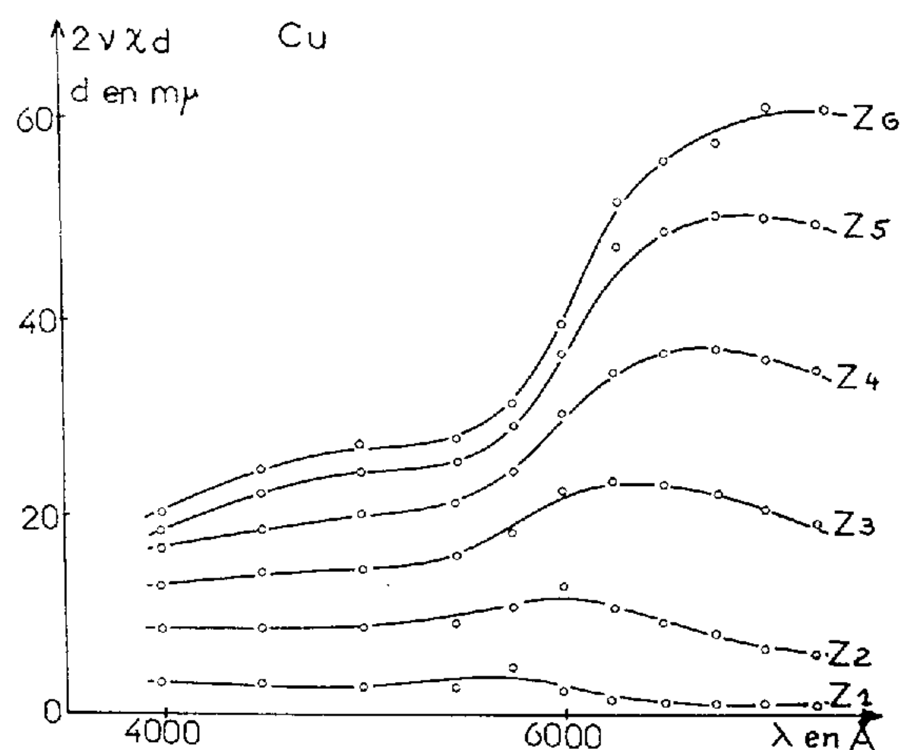



Fig. 4. — Variations de $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde.

*Conclusion.* — L'étude sous vide des couches très minces de cuivre a mis en évidence un phénomène de résonance analogue à celui étudié dans le cas de l'argent et de l'or.

Dans un prochain article nous donnerons une interprétation théorique de ce phénomène.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 881 et 1049.

(2) G. Rasigni et P. Rouard, *J. Phys. Rad.* (Sous presse).

(3) D. Malé, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

(4) H. Wolter, *Z. Phys.*, 1937, p. 105-239.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Accroissement du diamagnétisme d'un graphite naturel par broyage.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, **André Marchand**, **Francis Boy** et Mme **Elisabeth Poquet**, présentée par M. Paul Pascal.

Certains types de broyage produisent un accroissement du diamagnétisme d'un graphite naturel. Le produit obtenu se rapproche, par sa susceptibilité et par la variation thermique de celle-ci, du graphite pyrolytique.

De nombreuses tentatives ont été faites au cours de ces dernières années pour relier la grande anisotropie diamagnétique du graphite à sa structure cristalline et à la répartition des niveaux d'énergie de ses électrons $\pi$. On s'explique mal en particulier pourquoi le magnétisme atteint sa valeur limite bien avant que ne soit achevée la graphitation. Or, le graphite pyrolytique présente un diamagnétisme encore plus important que celui du graphite naturel, comme Fischbach [1] et nous-mêmes l'avons constaté [2]. Il n'est donc pas interdit de penser que le diamagnétisme de ce dernier est abaissé par les contraintes inhérentes aux défauts de réseau, toujours présents dans un graphite naturel, aussi parfait soit-il.

Un broyage modéré, dans des conditions convenables, pouvant éventuellement diminuer ces contraintes, nous avons entrepris de mesurer la susceptibilité diamagnétique de divers échantillons de graphite naturel broyé. Nous avons choisi pour cette étude un graphite naturel de Madagascar (référence n° 3102 du Commissariat à l'Énergie atomique; teneur en carbone : 99,9 %).

Les mesures ont été effectuées au moyen d'une balance magnétique du type Weiss-Foex-Forrer (méthode de Faraday), sur des pastilles obtenues par compression de la poudre de graphite : les trois « susceptibilités principales » de la pastille ont été mesurées séparément. La susceptibilité moyenne est ainsi connue avec une précision de l'ordre de 2 à 3 %.

On observe d'abord que les résultats dépendent de la méthode de broyage. Nous avons utilisé trois broyeurs différents : un microbroyeur à billes « Dangoumeau » (D), un broyeur constitué par un couteau d'acier tournant à grande vitesse (8 000 t/mn) dans un pot en duralumin (A), et un broyeur rotatif du même type, en carbure de bore (CB). Le tableau I réunit les valeurs des susceptibilités moyennes $\bar{\chi}$ (à 20°C) des échantillons traités par les trois broyeurs pendant des temps divers.

On constate que les broyeurs rotatifs (A et CB) produisent un accroissement du diamagnétisme, tout au moins pour des temps de broyage assez courts.

Afin de préciser cet effet, nous avons étudié, entre 80 et 300°K, la variation thermique de l'anisotropie de certains des échantillons broyés. Cette variation est qualitativement analogue à celle du graphite naturel :

les courbes $K = f(T)$ représentant la variation de l'anisotropie de Landau ([3]) K en fonction de la température absolue T correspondent de façon satisfaisante ([4]) à l'équation théorique $K = K_0 (1 - \exp(-T_0/T))$. Les valeurs des paramètres $K_0$ et $T_0$ relatives aux divers échantillons ont d'ailleurs elles aussi été portées dans le tableau I. On observe que, pour les échantillons traités par un broyeur rotatif, les valeurs de $K_0$ sont nettement supérieures, et les valeurs de $T_0$ nettement inférieures à celles du graphite non broyé : cela signifie notamment que la variation thermique de l'anisotropie magnétique est beaucoup plus importante pour les échantillons broyés que pour le graphite naturel. Certains échantillons broyés ont, à 80°K, une anisotropie supérieure de 40 % à celle du graphite naturel. Si l'on interprète ces résultats grâce au modèle de gaz bidimensionnel d'électrons libres ([4]) on obtient un nombre de porteurs de charges et une masse effective bien plus faibles que pour le graphite non broyé.

TABLEAU I. — *Graphite naturel.*

| Broyeur. | Temps de broyage. | Dimensions approximatives des grains obtenus (μ). | $-10^6\bar{\chi}$ (C. G. S.) (précision 2 %). | $T_0$ (°K). | $-10^6 K_0$ (C. G. S.). |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Épaisseur = 30 μ<br>Largeur = 400 μ | 7,25 | 315 | 29,15 |
| D (broyeur à billes)... | 2 mn | 350 | 7,22 | 350 | 26,6 |
| | 10 » | 100 | 7,21 | | |
| | 30 » | 70 | 7,05 | | |
| | 1 h | 35 à 70 | 7,13 | | |
| | 4 » | 20 à 30 | 6,15 | | |
| | 8 » | 10 à 20 | 5,52 | | |
| A (rotatif en acier)... | 2 mn | 80 | 7,96 | 220 | 40,55 |
| | 4 » | 70 | 7,92 | – | – |
| | 6 » | 60 | 7,98 | – | – |
| | 8 » | 40 | 7,94 | – | – |
| | 12 » | 40 | 7,97 | – | – |
| | 20 » | 30 | 7,95 | – | – |
| | 40 » | 20 | 7,77 | 250 | 36,30 |
| CB (rotatif en carbure de bore)........... | 8 mn | 150 | 8,15 | 215 | 42,05 |

TABLEAU II. — *Graphite pyrolytique.*

| Broyeur. | Temps de broyage. | Dimensions approximatives des grains obtenus (μ). | $-10^6\bar{\chi}$ (C. G. S.) (précision 2 %). | $T_0$ (°K). | $-10^6 K_0$ (C. S. G). |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | – | 10 ± 0,3 | 215 | 52,9 |
| A.............. | 8 mn | 130 | 9,8 ± 0,2 | – | – |

La confrontation de ces résultats avec ceux que fournit l'étude du graphite pyrolytique est extrêmement intéressante. Le tableau II réunit les valeurs de la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ à température ordinaire et des

paramètres $K_0$ et $T_0$ que nous avons obtenues pour un graphite pyrolytique Raytheon déposé à 2100°C : du point de vue magnétique le graphite naturel traité au broyeur rotatif se rapproche nettement du graphite pyrolytique, dont le diamagnétisme n'est pratiquement pas modifié par broyage.

Une prochaine publication exposera la suite de cette étude expérimentale, et notamment l'influence d'un retraitement thermique sur le diamagnétisme d'un graphite broyé.

L'interprétation de l'effet et de la nature du broyage sur les propriétés magnétiques du graphite, la remarquable similitude entre les propriétés du graphite pyrolytique et du graphite broyé d'une certaine manière, trouvent leur explication dans une interprétation générale de l'interdépendance des propriétés électroniques et morphologiques des corps à structure graphitique qui fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) D. B. FISCHBACH, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1613; *Proc. 5e Conf. du Carbone*, Pennstate, juin 1961 (sous presse).

(2) D. E. SOULE, Communication privée.

(3) L'anisotropie de Landau est calculée au moyen de la formule $K = 3(\chi + 0{,}85 . 10^{-6})$ établie ailleurs (3).

(4) A. PACAULT et A. MARCHAND, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 489; A. MARCHAND, *Ann. Chim.*, (13), 2, 1957, p. 469.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Des conditions de validité des mesures de résistivité électrique de l'étain.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Frédéric Montariol**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont recherché pour des échantillons d'étain de différentes puretés et, en particulier, de zone fondue, les conditions permettant d'obtenir des mesures de résistivité électrique représentatives de la teneur globale en impuretés. Ils ont montré que les mesures de résistance doivent être effectuées à 4,2°K, que le métal est parfaitement recristallisé par un recuit à 210°C et que l'orientation moyenne des cristaux constituant les échantillons obtenus par tréfilage reste sensiblement constante.

Dans le but d'utiliser la résistance résiduelle comme moyen de détermination de la teneur globale en impuretés nous avons été amenés à rechercher la température à laquelle la contribution de la résistance idéale due à l'agitation thermique cesse d'être prépondérante.

Nous avons mesuré aux températures données par l'hélium, l'hydrogène et l'azote liquides la résistivité d'échantillons d'étain bien recristallisés de trois puretés différentes : étain Pass n° 1, étain Vulcan « extra pur » et étain que nous avions raffiné par dix passages de zone fondue [1]. Les résistivités sont exprimées par les rapports $R_T/R_{293^\circ K}$, où T est la température de mesure.

Tableau I.

*Rapport* $R_T/R_{293^\circ K}.10^6$ *pour différentes températures de mesure de trois échantillons d'étain de pureté différente.*

| | Température de mesure (°K). | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nature du métal et son titre conventionnel. | 4,2. | 14. | 20,4. | 77. |
| Pass n° 1 — 99,9875 % | 2 076 | 4 920 | 11 660 | 185 000 |
| Vulcan e. p. — 99,9887 % | 106 | 2 580 | 9 100 | 185 000 |
| Zone fondue 10 passages sur Vulcan e. p. | 32,5 | 2 560 | 9 050 | 185 000 |

Seul le métal le moins pur se différencie des autres à 20,4°K, et au point triple de l'hydrogène (14°K) on constate encore qu'on ne peut distinguer un métal d'électrolyse d'un métal purifié par zone fondue.

On est donc amené à opérer à la température de l'hélium liquide pour que la résistance idéale cesse d'être gênante, ce qui s'explique d'ailleurs par le fait que la température de Debye pour l'étain est basse : 189°K.

D'après Zernov [2] la résistivité idéale est de $\rho_{4,2^\circ K}/\rho_{293^\circ K} = 11.10^{-6}$, mais l'apparition de la supraconductibilité à 3,73°K empêche d'opérer à des températures suffisamment basses pour s'affranchir complètement de la résistance idéale.

Nos échantillons étant mis en forme par laminage et tréfilage il était nécessaire d'éliminer les défauts réticulaires introduits par ce traitement afin que la résistivité mesurée soit une expression valable de la teneur en impuretés.

Pour ce faire, nous avons recherché les conditions de recuit favorables en suivant l'évolution de la résistivité d'échantillons de différentes puretés après des recuits cumulatifs à deux températures, ces recuits étant effectués sous un vide de $10^{-4}$ mm de mercure. L'examen du tableau II nous a amenés à adopter une température de recuit de 210° et une durée de 36 h.

TABLEAU II.

*Rapport* $R_{4,2°K}/R_{293°K}\cdot 10^6$ *d'échantillons d'étain de plusieurs puretés après divers traitements thermiques.*

| Durée des recuits. | Pass n° 1. | Pass n° 1 après 10 passages Z. F. | Vulcan « extra pur ». | Vulcan après 10 passages Z. F. | Vulcan « spectrographique ». |
|---|---|---|---|---|---|
| *a.* 13 h à 131°C | 2 062 | 627 | 91,7 | 25,1 | 51,0 |
| 13 h à 131°C + 6 jours à 210°C | 2 003 | 628 | 79,0 | 32,9 | 26,5 |
| 13 h à 131°C + 10 jours à 210°C | – | – | – | 23,1 | 25,2 |
| *b.* 13 h à 210°C | 2 025 | 637 | 85,8 | 25,0 | 40,9 |
| 24 h à 210°C | 2 036 | 641 | 85,2 | 28,6 | 39,1 |
| 7 jours à 210°C | 2 013 | 633 | 88,8 | 29,5 | 37,0 |
| 11 jours à 210°C | – | – | – | – | 29,4 |
| *c.* 33 h à 210°C | 2 021 | 636 | 87,4 | 25,7 | 30,9 |

En appliquant la formule de Stokes : $\rho_\alpha = \rho_\perp + (\rho_\parallel - \rho_\perp)\cos^2\alpha$ qui lie la résistivité $\rho_\alpha$ selon une direction faisant un angle $\alpha$ avec l'axe quaternaire et les résistivités $\rho_\parallel$ et $\rho_\perp$ selon les directions respectivement parallèle et perpendiculaire à cet axe, on peut obtenir la valeur de $\alpha$ par une mesure de résistivité à l'ambiante connaissant les valeurs de

$$\rho_\parallel = 14,3.10^{-6}\,\Omega.\text{cm} \quad \text{et} \quad \rho_\perp = 9,9.10^{-6}\,\Omega.\text{cm} \quad \text{à } 20°\text{C} \quad (^3).$$

Nous avons constaté que la résistivité mesurée correspondait à celle d'un fil monocristallin dont l'axe ferait avec l'axe de symétrie quaternaire un angle $\alpha$ compris entre 47 et 53°. Cette reproductibilité de l'orientation d'un échantillon à l'autre autorise donc l'utilisation de fils polycristallins.

| Nature du métal. | $\rho_{293°K}$ (Ω.cm). | $\alpha$. |
|---|---|---|
| Pass n° 1 | 11,50.10⁻⁶ | 52°55′ |
| Zone fondue sur Pass n° 1 | 11.76 » | 49°24′ |
| Vulcan « extra pur » | 11,84 » | 48°24′ |
| Zone fondue sur Vulcan « extra pur » | 11,93 » | 47°12′ |

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) R. REICH et F. MONTARIOL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2350.

(2) V. B. ZERNOV et YU V. SHARVIN, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 36, 1959, p. 737.

(3) P. W. BRIDGMANN, *Proc. Amer. Acad.*, 60, 1925, p. 305.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Propriétés chimiques et électrochimiques d'un acier inoxydable de type 18/8 de pureté élevée.* Note (*) de MM. **Phu Sy Uy**, **Jean Montuelle** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un acier inoxydable de composition 18/8, élaboré à partir de métaux purs et ne contenant que $35.10^{-6}$ de carbone, présente toujours une structure martensitique à la température ambiante [1]. Nous nous sommes proposés d'étudier la corrodabilité d'un tel alliage, en particulier en milieu chlorhydrique, par des mesures de dissolution chimique ainsi que par des mesures électrochimiques.

L'acide chlorhydrique détruit la passivité des aciers inoxydables et provoque la corrosion uniforme. Nous avons étudié le comportement de l'acier de haute pureté [1] soumis à l'attaque par l'acide 6 N à 20°C et l'avons comparé à celui d'un acier de pureté technique à 0,07 % de carbone et ne renfermant pas d'élément de stabilisation. Dans des conditions expérimentales identiques, et pour des durées d'essais de l'ordre de 100 h, la vitesse de corrosion de l'acier pur est faible et constante tandis que celle de l'acier technique est en moyenne 10 fois plus rapide et n'est pas constante au cours de l'essai; après 100 h, ces vitesses sont respectivement de 240 et 2 400 $mg/dm^2/24$ h.

Pour l'acier de haute pureté, le potentiel de dissolution dans l'acide chlorhydrique à 4 %, mesuré au moment de l'immersion, est indépendant de l'état structural (états hypertrempé, recuit sous vide ou laminé de 90 % : il est de — 125 mV par rapport à l'électrode à hydrogène; ce potentiel décroît ensuite régulièrement et se stabilise, après 1 h, à — 175 mV pour les états recuit et hypertrempé, et à — 220 mV pour les échantillons écrouis de 90 %. Dans le cas de l'acier technique, le potentiel de dissolution au moment de l'immersion dépend fortement de l'état structural et il ne se stabilise qu'après 4 h. Le tableau suivant permet de comparer les différentes valeurs du potentiel de dissolution à deux périodes différentes.

*Potentiels de dissolution en millivolts par rapport à l'électrode à hydrogène.*

| État structural | Hypertrempé. | Recuit à 950°C. sous vide. | Laminé de 90 %. |
|---|---|---|---|
| Acier de haute pureté à l'immersion | —125 | —125 | —125 |
| Acier de haute pureté après 4 h | —175 | —175 | —220 |
| Acier technique à l'immersion | — 75 | —125 | —200 |
| Acier technique après 4 h | —150 | —150 | —190 |

On remarque donc que l'acier de haute pureté, qui cependant est moins corrodable que l'acier technique, a un comportement à l'équilibre légèrement plus électronégatif; dans une pile constituée par la chaîne acier pur/HCl 4 %/acier impur, c'est l'acier pur qui joue le rôle d'anode après quelque temps de fonctionnement.

Le tracé des courbes intensité-tension à l'aide d'un dispositif électronique, généralement appelé potentiostat ([2]), ([3]), permet également de mettre en évidence certaines particularités du comportement de l'acier

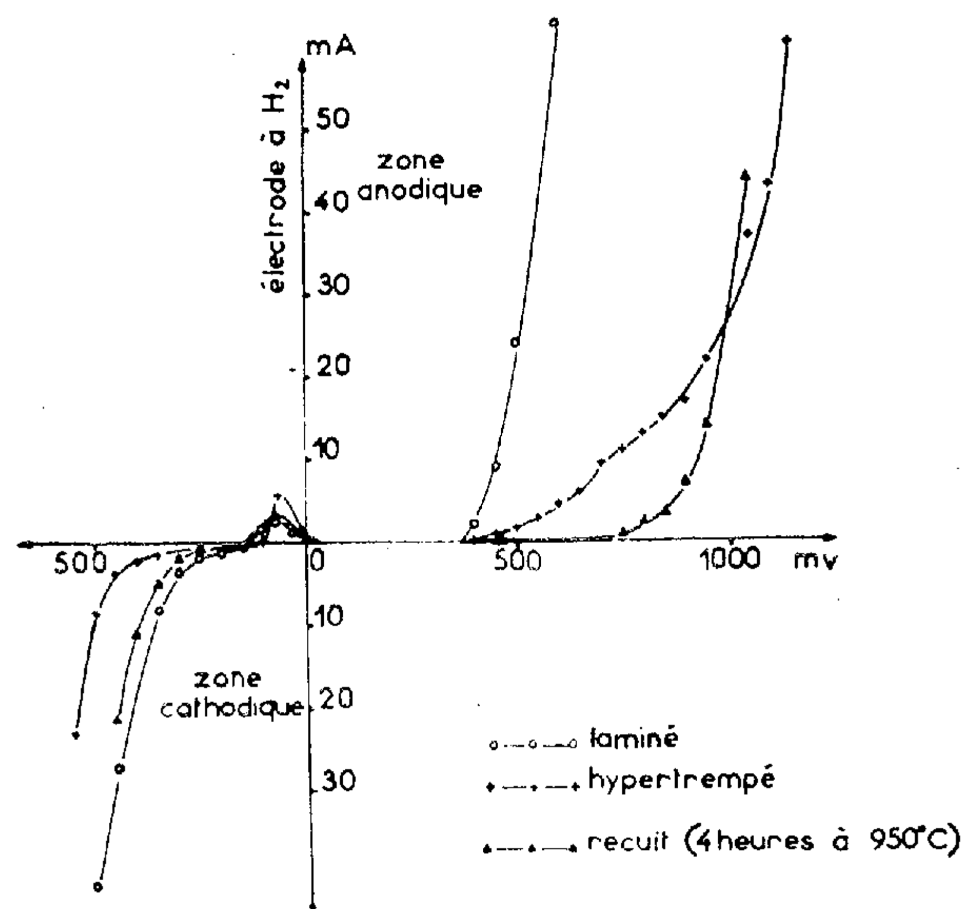



Fig. 1. — Courbes intensité-tension relatives à l'acier de haute pureté dans HCl 4 %, pour trois états structuraux.
En ordonnées, la densité de courant en milliampères par centimètre carré.
Vitesse de montée de la tension : 50 mV/mn.

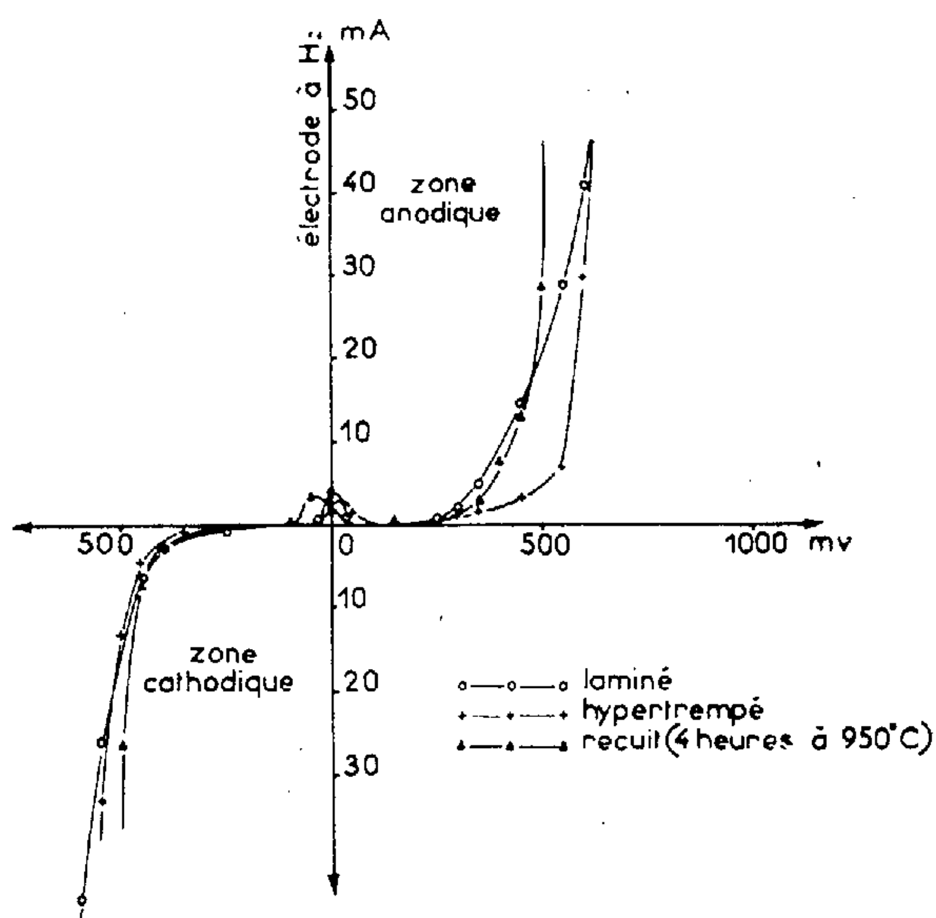



Fig. 2. — Courbes relatives à l'acier de pureté technique (0,07 % de carbone) dans HCl 4 %.

inoxydable de pureté élevée à l'égard de l'acide chlorhydrique à 4 %; cet alliage se distingue en effet nettement de l'acier technique, tant dans

la forme des courbes elles-mêmes que dans l'aspect de la corrosion qui se manifeste aux différentes étapes du tracé de ces courbes. L'acier pur est caractérisé par l'existence d'un véritable domaine de passivation au cours duquel le courant débité est nul; ce domaine est très étendu (*fig.* 1) : dans le cas des échantillons recuits, il faut atteindre une tension d'environ 750 mV pour voir commencer le dégagement d'oxygène et la corrosion par piqûres; ces dernières sont assez rares, mais elles prennent un développement important, conduisant à la perforation d'une tôle de 1 mm d'épaisseur en quelques minutes. Le domaine de passivation des éprouvettes d'acier technique est beaucoup plus court et il correspond, en fait, à un léger débit de courant (*fig.* 2); déjà dans ce domaine, on peut observer la formation d'une multitude de piqûres très fines et tout à fait comparables à celles que provoque sur cet acier, le mélange d'acide chlorhydrique et d'eau oxygénée ([4]), ([5]).

*En conclusion*, nous montrons que la corrosion de l'acier inoxydable 18/8 par l'acide chlorhydrique est fortement diminuée par l'élimination des impuretés de cet alliage. Les courbes intensité-tension montrent qu'il existe un véritable domaine de passivation pour l'acier de haute pureté immergé dans l'acide chlorhydrique; on peut donc envisager une protection anodique efficace de cet alliage : en effet, nous avons pu conserver un échantillon exempt de toute trace de corrosion par maintien prolongé sous une tension de 300 mV. La corrosion par piqûres ne se développe que sous des tensions très élevées et il semble que la morphologie des piqûres soit en relation avec la valeur de la tension sous laquelle elles sont susceptibles de se produire.

(*) Séance du 5 février 1962.
(1) PHU SY UY, J. MONTUELLE et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1058.
(2) C. EDELEANU, *Nature*, 173, 1954, p. 739.
(3) P. BERGE, *Thèse*, Paris, 1960; *Publ. scient. et techn. Min. Air*, 1961.
(4) S. MENASCE et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 235.
(5) S. MENASCE, *Rev. de Mét.* (Mémoires techniques), 11, 1961, p. 951.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

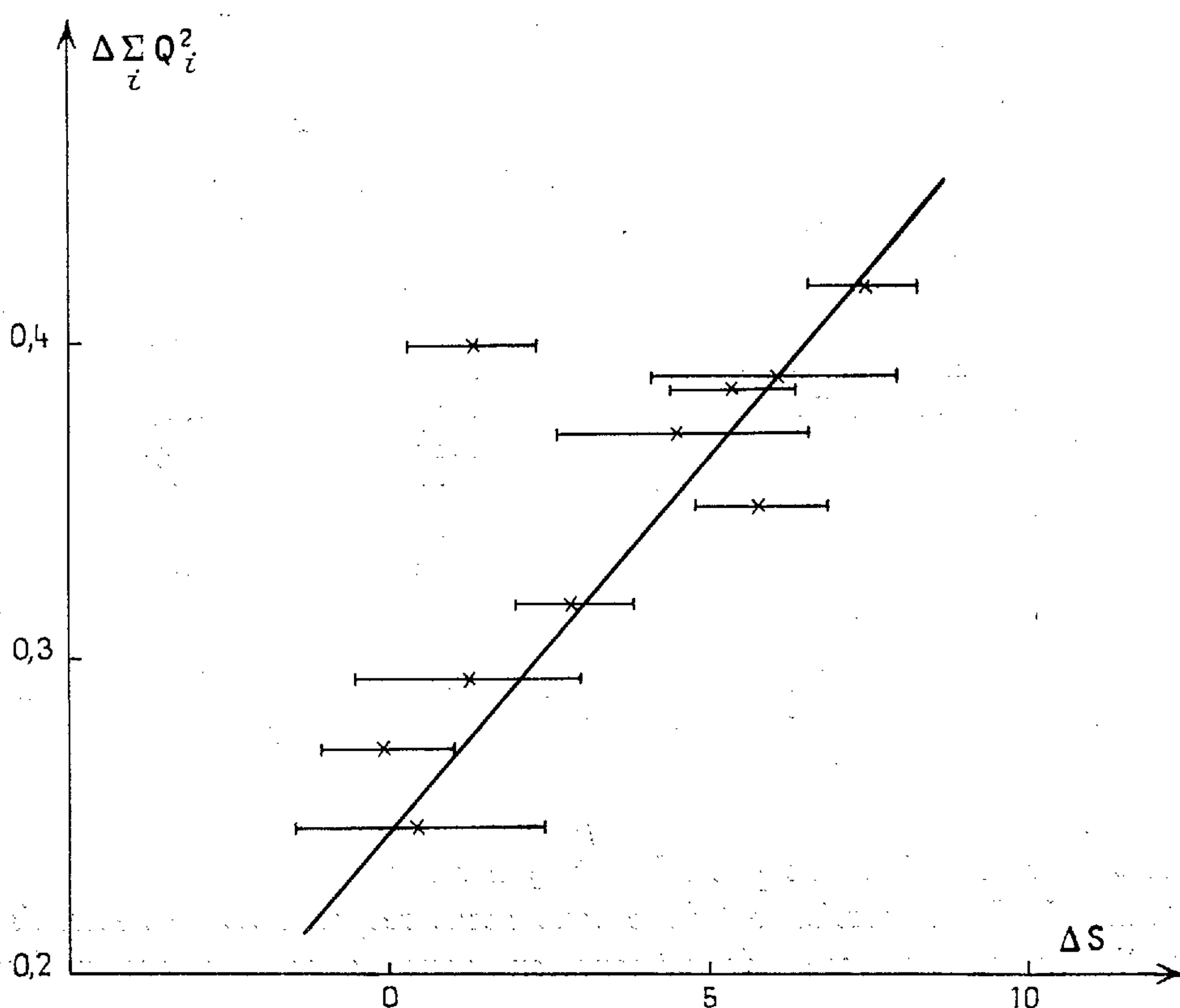
CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur une relation entre l'entropie de protonation et l'entropie de solvatation des amines N-hétéroatomiques.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet**, **Raymond Daudel** et **Federico Peradejordi**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a souligné récemment [1] le rôle de la variation de l'énergie de solvatation au cours de la protonation dans la détermination de la force basique des aza-dérivés des hydrocarbures conjugués alternants. Elliott et Mason [2] ont indiqué qualitativement l'importance du phénomène de solvatation sur l'entropie de protonation de composés analogues.

Nous avons repris le problème de façon quantitative. L'entropie de solvatation peut être exprimée à l'aide de la formule [3]

$$\Delta S_{\text{sol}} = \Delta \sum_i \sum_j \frac{Q_i Q_j}{2 r_{ij} D} \frac{d\,\text{LD}}{dT},$$

où $Q_i$ est la charge apparente de l'atome $i$ dans la molécule initiale et où $r_{ij}$ note la distance entre les atomes $i$ et $j$ et D le pouvoir inducteur spéci-



fique du milieu. En se limitant au terme principal monocentrique, on a

$$\Delta S_{sol}' = \Delta \sum_i \frac{Q_i^2}{2 r_i D} \frac{d\,LD}{dT}$$

si $r_i$ note le rayon effectif de l'atome $i$.

Nous avons calculé cette grandeur pour une série d'amines N-hétéroatomiques dont les entropies de protonation ont été mesurées par Elliott et Mason dans l'eau entre 5 et 35° (²). Nous n'avons tenu compte que des charges des liaisons délocalisées et admis que la protonation augmentait d'une unité la charge du cœur de l'azote hétéroatomique. Les calculs ont été menés par la méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation de Pauling et Wheland avec les paramètres suivants :

$$\alpha_N = \alpha_C + 0,2\beta_{CC}, \qquad \alpha_{NH_2} = \alpha_{NH^+} = \alpha_C + \beta_{CC}, \qquad \beta_{CNH_2} = \beta_{CN} = \beta_{CC}.$$

Étant donné que les atomes chargés possèdent ici sensiblement le même rayon effectif, $\Delta S_{sol}$ peut être considéré comme directement proportionnel à $\Delta \sum_i Q_i^2$. Le tableau suivant comprend les entropies de protonation $\Delta S$ exprimées en kilocalories par molécule-gramme et par degré extraites de l'article d'Elliott et Mason et les quantités $\Delta \sum_i Q_i^2$.

La figure montre qu'il existe une relation linéaire entre $\Delta S$ et $\Delta \sum_i Q_i^2$, donc entre $\Delta S$ et $\Delta S_{sol}$.

| | $\Delta S$. | $\Delta \sum_i Q_i^2$. |
|---|---|---|
| 2-aminopyridine | 2,9 ± 1 | 0,318 |
| 3- » » | 7,4 ± 1 | 0,418 |
| 4- » » | 5,8 ± 1 | 0,348 |
| 1-aminoisoquinoléine | −0,1 ± 1 | 0,276 |
| 2-aminoquinoléine | 0,5 ± 2 | 0,248 |
| 3- » » | 4,6 ± 2 | 0,370 |
| 4- » » | 1,2 ± 2 | 0,293 |
| 5- » » | 6,2 ± 2 | 0,388 |
| 6- » » | 5,3 ± 1 | 0,386 |
| 8- » » | 1,3 ± 1 | 0,397 |

Le seul point aberrant correspond à la 8-aminoquinoléine, c'est-à-dire à un cas où le groupe aminé est placé en péri par rapport à l'azote hétérocyclique et, par conséquent, doit entrer en interaction forte avec lui. On notera, d'ailleurs, que les effets « ortho » plus faibles que les effets « péri » ne se manifestent pas ici de façon sensible.

*L'entropie de solvatation est donc sans doute responsable de l'essentiel de la variation de l'entropie de protonation dans la famille des molécules considérées.*

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) S. BUNEL, O. CHALVET, R. DAUDEL, R. NESBET et F. PERADEJORDI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2890.

(2) J. J. ELLIOTT et S. F. MASON, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2352.

(3) HUSH et BLACKLEDGE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 514; HOIJTINK, DE BOER, VAN DE MEIJ et WEIJLAND, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 487.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude du système* Ni-Co-S *à température élevée.* Note (*) de Mme **Denise Delafosse** et M. **Can Hoang Van**, présentée par M. Louis Hackspill.

Au cours des séries d'expériences effectuées à 700°C nous avons mis en évidence l'existence de deux groupes de solutions solides pour le système Co-Ni-S, soit : $(NiCo)_3S_4$, $(NiCo)S_2$. La prépondérance de l'une ou l'autre de ces solutions solides dans le produit final dépend de la pression de soufre à la température de l'expérience.

Les atomes de nickel et de cobalt ont des dimensions et une configuration électronique voisine, satisfaisant aux conditions de Goldsmidt [1], ils sont aisément remplaçables l'un par l'autre dans certains de leurs composés. Les systèmes formés par les sulfures mixtes n'ont été que très peu étudiés [2], il existe cependant à l'état naturel le composé $(NiCo)_3S_4$, siegenite, appartenant au type spinelle, dont on ne sait s'il s'agit d'un composé défini ou d'une solution solide formée par les sulfures $Co_3S_4$, $Ni_3S_4$. Nous avons entrepris l'étude systématique à différentes températures, des composés formés par le système Ni-Co-S. Les résultats relatifs à l'isotherme 700°C font l'objet de la présente Note.

*Conditions expérimentales.* — Nous avons effectué les mélanges en proportions variables des composés suivants : $NiS_2 + (Co + S)$; $CoS_2 + Ni + S$; $NiS_2 + CoS_2$. Les disulfures sont préparés par sulfuration directe des sulfates correspondants [3]. Dans le cas où l'un des deux métaux et du soufre sont ajoutés au disulfure de l'autre, la quantité de soufre est légèrement supérieure à celle correspondant à la proportion stœchiométrique du disulfure. Ces mélanges à l'état pulvérulent sont dégazés par chauffage à 200°C, sous vide poussé, pendant 24 h. Les ampoules de silice qui les contiennent sont ensuite scellées sous vide et portées à 700°C pendant 24 h. Après une trempe à la température ordinaire, les différents mélanges sont étudiés par radiocristallographie, afin de déterminer les variations de maille en fonction de la composition, puis analysés chimiquement afin de connaître le rapport S/cations. Notons à ce propos, qu'étant au départ en présence d'excès de soufre par rapport à la composition globale $(NiCo)S_2$, une partie du soufre est éliminée au cours du dégazage à 200°C, et il faut distinguer deux cas suivant qu'on a ou non du soufre en excès après expérience.

*Résultats.* — 1° Les mélanges sont constitués de $NiS_2 + Co + S$, ou de $CoS_2 + Ni + S$, le pourcentage en cobalt ou en nickel variant de 0 à 50 %. Lorsque le soufre est en excès par rapport à la composition $(Ni, Co)S_2$, on obtient un seul système de solution solides $(NiCo)S_2$ cubique suivant la loi de Végard (*fig.* 1). Si, par contre, le soufre n'est pas en excès, on obtient alors différents systèmes de solutions solides correspondant aux phases $NiS_2$ et $Ni_3S_4$ cubique, de formules $(NiCo)S_2$, $(NiCo)_3S_4$. Dans l'état actuel

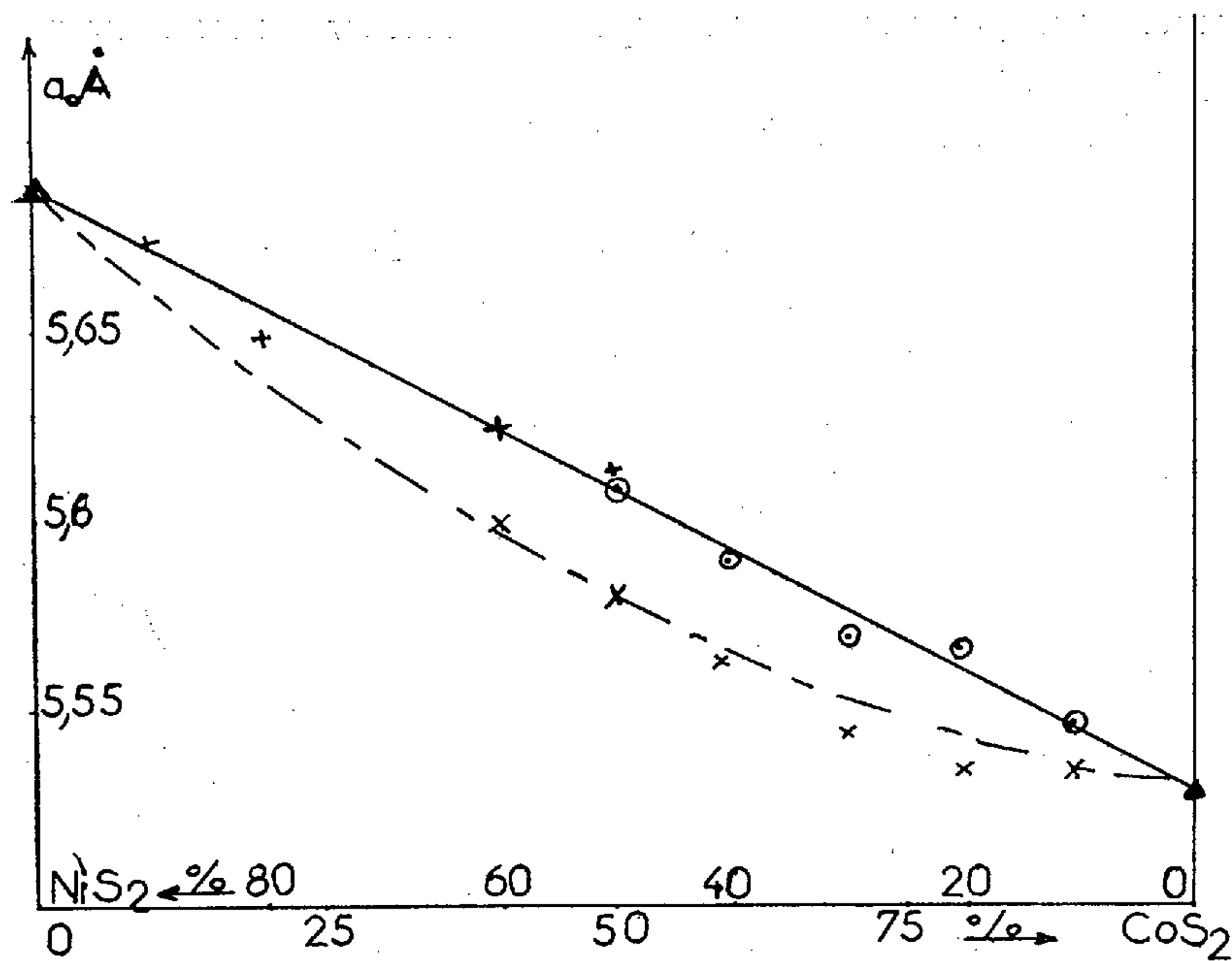



Fig. 1. — Variation du paramètre cristallographique en fonction de la composition pour le système $(CoNi)S_2$ :
⊙ Mélanges $CoS_2 + Ni + S$;
+ » $NiS_2 + Co + S$;
× » $CoS_2 + NiS_2$.

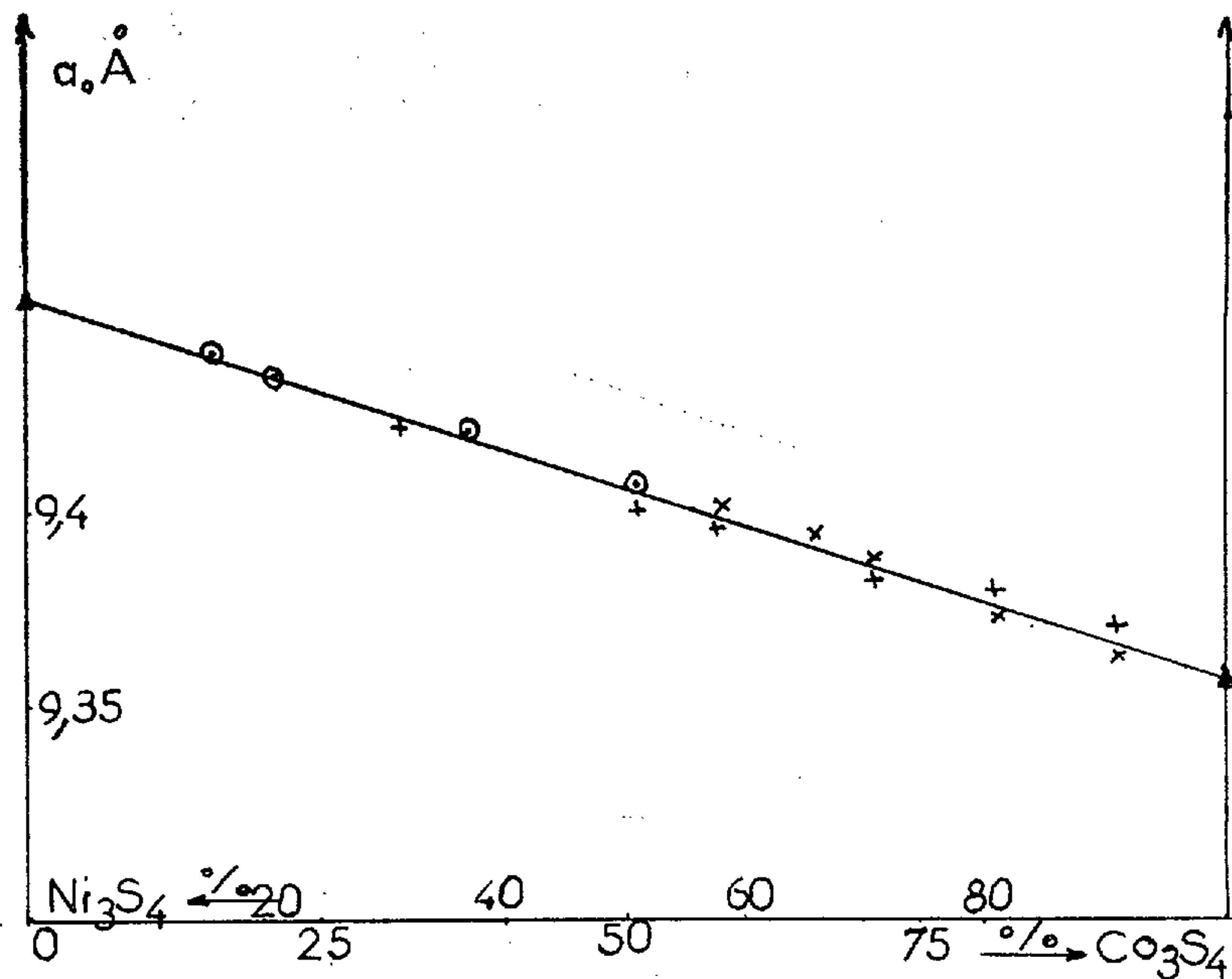



Fig. 2. — Variation du paramètre cristallographique en fonction de la composition pour le système $(CoNi)_3S_4$ :
⊙ Mélanges $CoS_2 + Ni + S$;
+ » $NiS_2 + Co + S$;
× » $CoS_2 + NiS_2$.

de nos expériences, on peut estimer que ces deux systèmes suivent la loi de Vegard (*fig.* 1 et 2).

2° Les mélanges sont constitués de $CoS_2 + NiS_2$, le pourcentage de $NiS_2$ variant de 0 à 100 %.

Dans ce cas, outre la phase $(CoNi)_3S_4$ dont les paramètres cristallographiques en fonction de la concentration de $NiS_2$ se situent bien sur la droite (*fig.* 1) apparaît la phase $(CoNi)S_2$ dont les points correspondants se placent alors nettement en dessous de la droite exprimant la loi de Vegard. Ce phénomène s'explique par le fait que la proportion de nickel entrant dans la solution solide $(CoNi)S_2$ est inférieure à celle du mélange initial, le nickel non combiné se trouvant alors, soit à l'état métallique $Ni^0$, soit à l'état de sulfure $Ni^{++}$; or, il apparaît bien sur certains diffractogrammes de cette série le réseau du monosulfure NiS. La réaction de formation de la solution solide $(CoNi)S_2$ serait dans ce cas incomplète et l'on aurait



$$\begin{aligned} CoS_2 + NiS_2 &\rightarrow (CoNi_{1-x})S_2 + xNiS_2, \\ xNiS_2 &\rightarrow xNiS + S. \end{aligned}$$

De nouvelles expériences effectuées à des températures différentes doivent nous permettre de confirmer ce résultat.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) L. D. C. Bok et P. E. Odendaal, *J. Suid. Afuk Chem. Inst.*, 10, n° 1, 1957, p. 40-46.

(2) R. Schenk et P. Vonder Forst, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 249, 1942, p. 76-87.

(3) D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.

(*Faculté des Sciences de Dijon, Chaire de Chimie générale, 2, boulevard Gabriel.*)

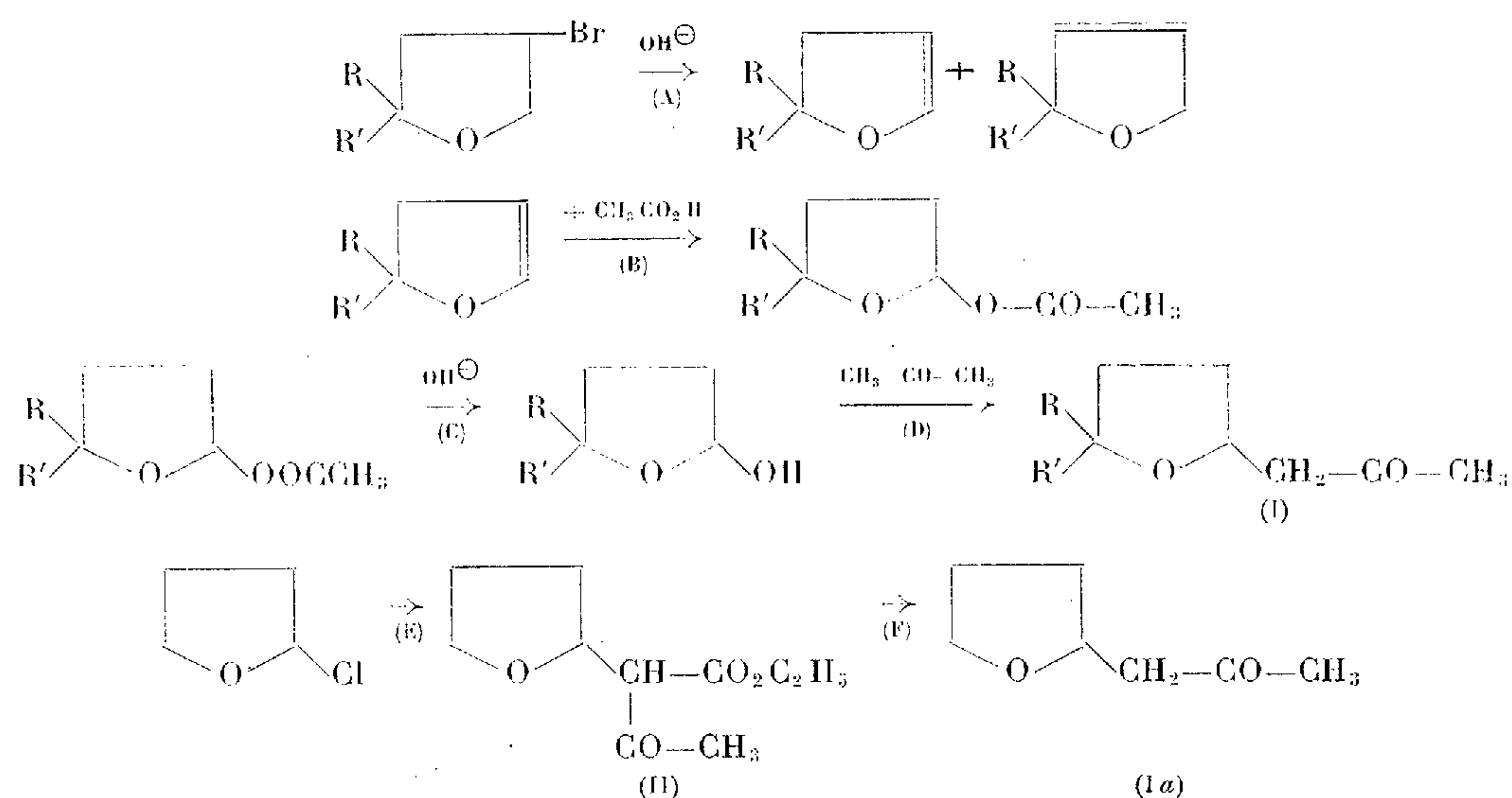
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acétone et du nitrométhane sur les dialcoyl-2.2 hydroxy-5 tétrahydrofurannes.* Note (*) de MM. **Jean Huet** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

En milieu basique, les dialcoyl-2.2 hydroxy-5 tétrahydrofurannes se condensent avec les molécules possédant un groupement méthyle actif par substitution d'un groupe dialcoyl-2.2 tétrahydrofurannyle à l'un des atomes d'hydrogène mobiles.

A la suite des études effectuées au laboratoire ([1]) sur la condensation de l'hydroxy-2 tétrahydropyranne, sur les molécules possédant un groupement méthylène ou méthyle actif, nous avons étendu ce type de réaction aux dialcoyl-2.2 hydroxy-5 tétrahydrofurannes en utilisant comme molécules à groupement méthyle actif : le nitrométhane ou l'acétone.

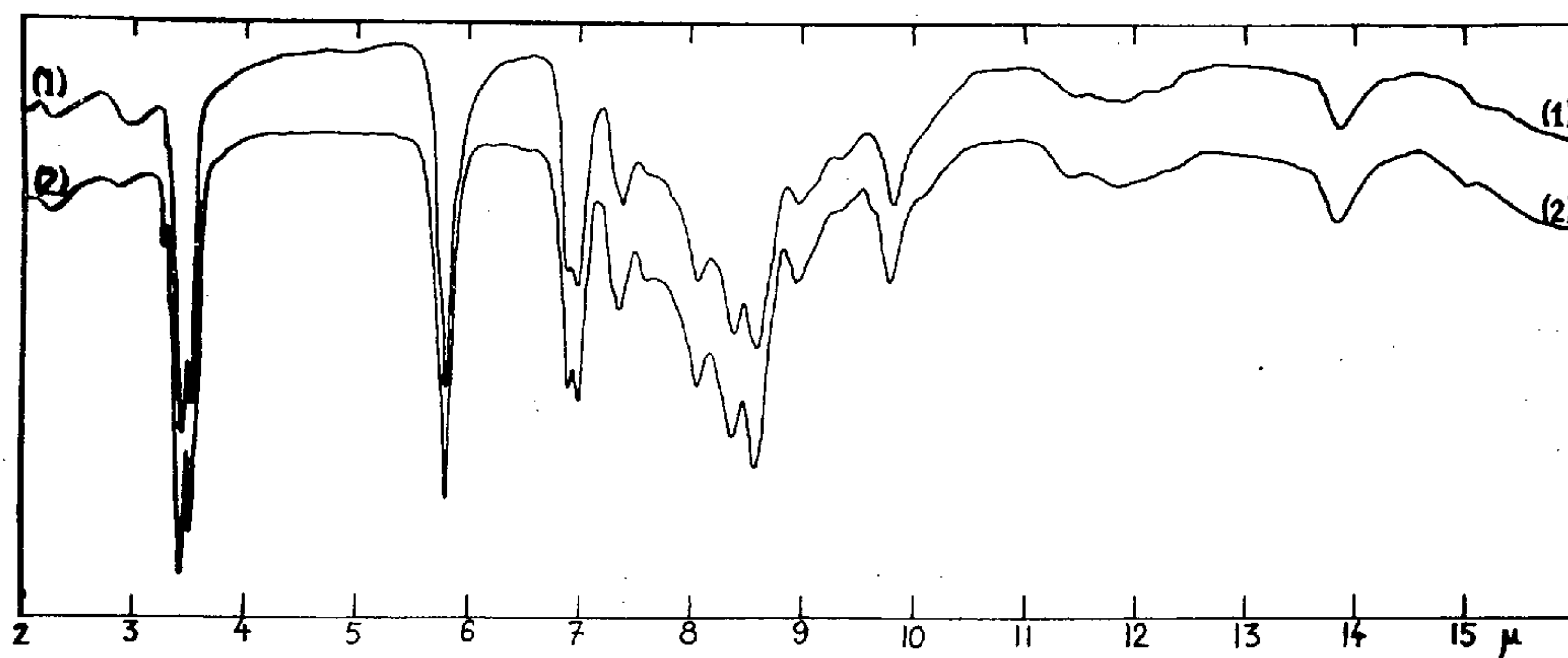
Nous avons constaté que les rendements sont améliorés si, au lieu d'utiliser directement les dialcoyl-2.2 hydroxy-5 tétrahydrofurannes, on emploie leurs acétates (C), la saponification libérant dans le milieu réactionnel, le groupement hydroxyle ([2]).

Les acétates des dialcoyl-2.2 hydroxy-5 tétrahydrofurannes sont préparés par action de l'acide acétique sur le mélange de dialcoyl-2.2 dihydro-2.3 furanne et de dialcoyl-2.2 dihydro-2.5 furanne, provenant du traitement par la potasse des dialcoyl-2.2 bromo-4 tétrahydrofurannes (A), la forme dihydro-2.3 furanne étant dosée par oximation. La suite des réactions étant :




L'acide acétique ne réagissant que sur le dialcoyl-2.2 dihydro-2.3 furanne, pour donner l'acétate du dialcoyl-2.2 hydroxy-5 tétrahydrofuranne (B), l'autre isomère dihydrofurannique n'a pas besoin d'être séparé avant réaction.

La réaction est donc conduite en chauffant au bain-marie à 50° pendant 1 h, le mélange des isomères dihydrofuranniques en présence de trois fois la quantité théorique d'acide acétique. On neutralise ensuite par de la soude à 10 % en ajoutant un excès d'environ 5 %; le réactif antagoniste (acétone ou nitrométhane) est utilisé à raison de 4 moles pour 1 mole de dialcoyl-2.2 dihydro-2.3 furanne, la réaction se fait à froid avec une agitation de quelques heures, le milieu devenant hétérogène en fin de réaction.




Les résultats des condensations avec l'acétone sont exprimés dans le tableau suivant :

| Dihydrofurannes de départ. | Produits de condensation. | Rdt (%). |
|---|---|---|
| Dihydro-2.3 furanne | Époxy-1.4 heptanone-6 (I *a*, R = R' = H) | 32 |
| Diméthyl-2.2 dihydro-2.3 furanne | Méthyl-2 époxy-2.5 octanone-7 (I *b*, R = R' = $CH_3$) | 57 |
| Méthyl-2 éthyl-2 dihydro-2.3 furanne | Méthyl-3 époxy-3.6 nonanone-8 (I *c*, R = $CH_3$, R' = $C_2H_5$) | 47 |
| Diéthyl-2.2 dihydro-2.3 furanne | Éthyl-3 époxy-3.6 nonanone-8 (I *d*, R = R' = $C_2H_5$) | 43 |
| Méthyl-2 propyl-2 dihydro-2.3 furanne | Méthyl-4 époxy-4.7 décanone-9 (I *e*, R = $CH_3$, R' = $C_3H_7$ | 31 |

L'époxy-1.4 heptanone-6 (I *a*) a été synthétisée par une autre voie, en traitant le chloro-2 tétrahydrofuranne préparé selon Normant ([3]), par l'acétylacétate d'éthyle (E), réaction suivie d'une coupure cétonique (F).

*Époxy*-1.4 *heptanone*-6 $C_7H_{12}O_2$ (I *a*). — $É_{3,5}$ 56°; $d_4^{25}$ 1,057; $n_D^{25}$ 1,4498; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 131-132° (eau-alcool).

*Méthyl*-2 *époxy*-2.5 *octanone*-7 $C_9H_{16}O_2$ (I *b*). — $É_{20}$ 86°; $d_4^{25}$ 0,946; $n_D^{25}$ 1,4322; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 100-101° (eau-alcool).

*Méthyl*-3 *époxy*-3.6 *nonanone*-8 $C_{10}H_{18}O_2$ (I *c*). — $É_{18}$ 103°; $d_4^{25}$ 0,949; $n_D^{25}$ 1,4418; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 77° (eau-alcool).

*Éthyl*-3 *époxy*-3.6 *nonanone*-8 $C_{11}H_{20}O_2$ (I *d*). — $É_{13}$ 110°; $d_4^{25}$ 0,946; $n_D^{25}$ 1,4482; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 72° (eau-alcool).

*Méthyl*-4 *époxy*-4.7 *décanone*-9 $C_{11}H_{20}O_2$ (I *e*). — $É_{17}$ 115°; $d_4^{25}$ 0,944; $n_D^{25}$ 1,4518.

*Oxo*-3 (*tétrahydrofurannyl*-2)-2 *butyrate d'éthyle* $C_{10}H_{16}O_4$ (II). — $É_1$ 96°; $d_4^{25}$ 1,089; $n_D^{25}$ 1,4511.

*Époxy*-2.5 *nitro*-1 *pentane* $C_5H_9O_3N$. — Obtenu par condensation du nitrométhane sur le dihydro-2.3 furanne; Rdt 17 %; $É_{20}$ 114°; $d_4^{25}$ 1,178; $n_D^{25}$ 1,4552.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) J. COLONGE et P. CORBET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 974; 247, 1958, p. 2144; *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 283 et 287; J. COLONGE, J. DREUX et M. COBLENTZ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3202.

(2) CH. GLACET, *Ann. Chim.*, 2, 1947, p. 293; J. COLONGE et R. GAUMONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 520.

(3) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 102.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,*
93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de l'acide benzalpyruvique vis-à-vis de la benzylméthylcétone.* Note (*) de M. **Louis Jung**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide benzalpyruvique se condense avec deux molécules de benzylméthylcétone en milieu alcalin par une réaction de Michaël accompagnée d'une cétolisation. Les composés obtenus traités par la soude à chaud conduisent après séparation d'une molécule de cétone à un acide cétonique cyclohexénique.

Poursuivant nos recherches antérieures ([1]) nous avons constaté qu'en milieu hydroalcoolique alcalin, l'acide benzalpyruvique se condense avec la benzylméthylcétone pour former trois composés définis.

Le mélange équimoléculaire hydroalcoolique alcalin (concentration en soude libre 5 %) est abandonné 3 jours à + 2°, l'acidification par l'acide chlorhydrique dilué donne un précipité sirupeux épais qui est isolé dans l'éther; de la solution éthérée cristallise rapidement un composé (I) qui est séparé, Rdt 30 %. La solution éthérée est épuisée par une solution bicarbonatée, la phase aqueuse décantée, acidifiée est extraite par l'éther d'où cristallise à nouveau un deuxième produit (II); Rdt 5 à 9 %. Après filtration la solution éthérée est additionnée d'un égal volume d'éthanol, on ajoute de l'eau jusqu'à trouble, un précipité cristallin (III) se forme peu à peu qui est isolé au bout de 48 h; Rdt 32 à 35 %. Rdt total 67 à 76 %.

*Corps* (I) : Il résulte de la condensation d'une molécule d'acide benzalpyruvique et de deux molécules de benzylméthylcétone. $F_{déc}$ 210°.

*Corps* (II) : Même constitution cristallisant avec une molécule d'eau, $F_{déc}$ 180°; identique spectralement (spectres ultraviolet et infrarouge) au composé (I).

*Corps* (III) : Correspond à l'union de deux molécules d'acide benzalpyruvique et de quatre molécules de cétone avec élimination d'une molécule d'eau, $F_{déc}$ 166-167°.

L'étude de la structure des précédents composés est poursuivie.

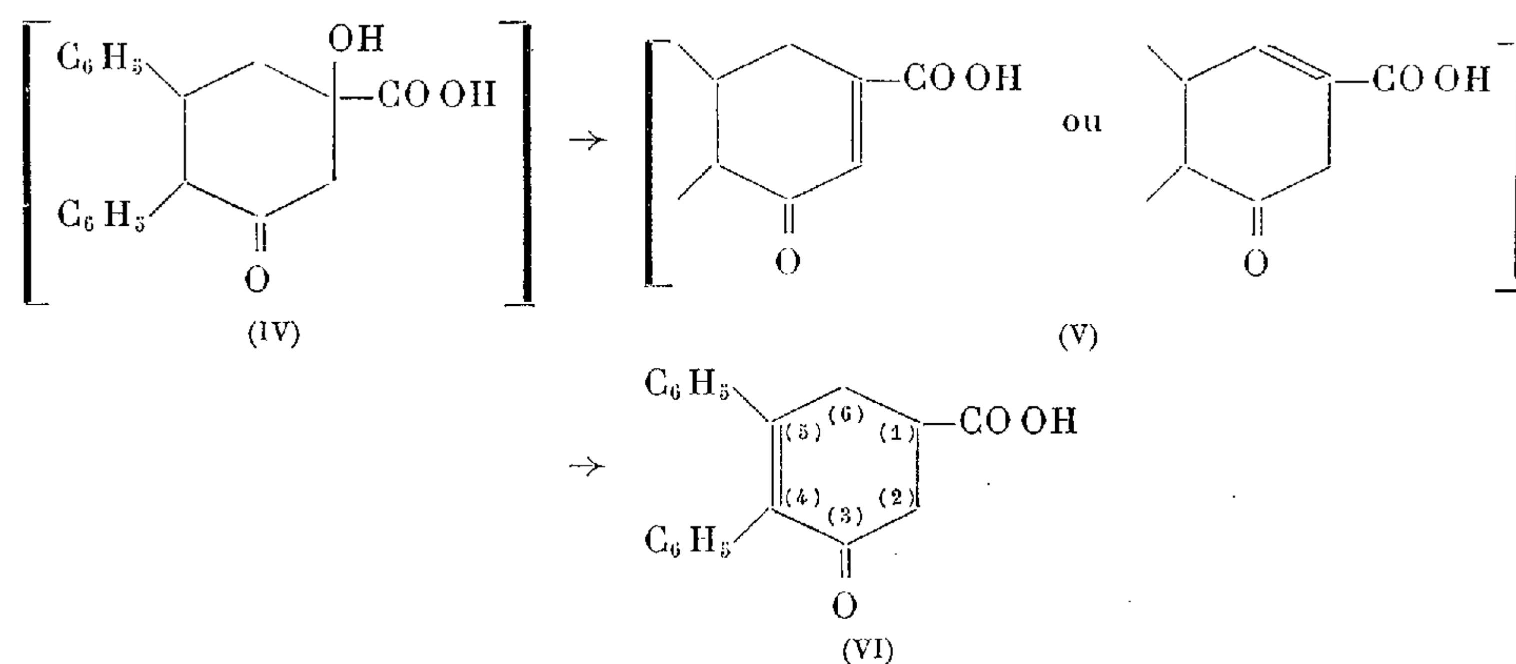
Nous avons constaté que ces trois corps traités séparément par la soude aqueuse à 10 % à chaud durant 15 à 20 mn subissaient une décomposition avec départ de benzylméthylcétone caractérisée par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone. La solution sodique chaude versée dans de l'acide chlorhydrique dilué abandonne un produit bien cristallisé F 163° dont l'analyse correspond à la composition d'un corps formé par l'union équimoléculaire d'acide cétonique et de cétone avec élimination d'une molécule d'eau. Rdt 92-95 %. Analyse pour $C_{19}H_{16}O_3$, calculé %, C 78,1; H 5,48; trouvé %, C 78,3; H 5,60. P. M. acidimétrie, 292; théorie, 292.

Le même composé peut être obtenu directement par action de la soude à 5 % à chaud sur une solution hydroalcoolique équimoléculaire de benzylméthylcétone et d'acide benzalpyruvique; le rendement dans ces conditions ne dépasse pas 30 %. Ce corps en solution éthanolique ne donne aucune réaction colorée avec le chlorure ferrique; en milieu bicarbonaté il réduit fortement une solution de permanganate de potassium à 2 %, ce qui

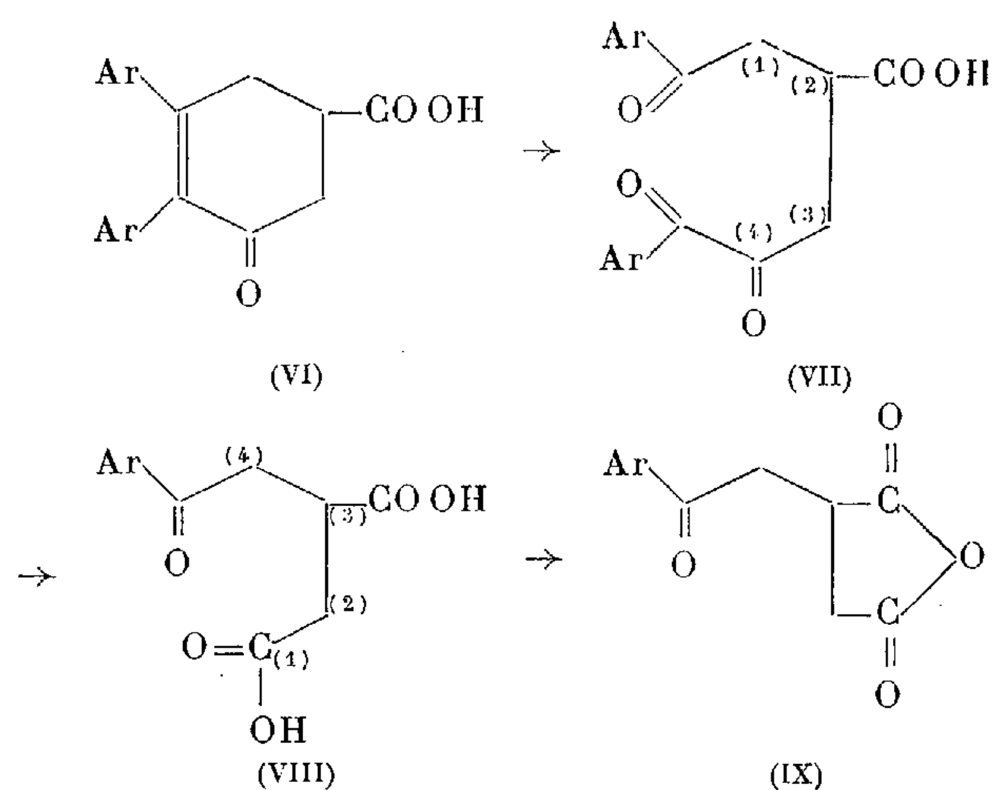
précise la présence d'une double liaison. Il donne une semicarbazone, $F_{déc}$ 250°. Analyse pour $C_{20}H_{19}O_3N_3$, calculé %, C 68,8; H 5,44; N 12,05; trouvé %, C 68,9; H 5,50; N 12,35. P. M. acidimétrie, 348; théorie, 349.

Le spectre infrarouge montre une bande de fonction cétone à 1 715 $cm^{-1}$, une bande à 1 680 $cm^{-1}$ (—COOH), une bande à 1 615 $cm^{-1}$ en rapport avec une double liaison.

Ces résultats nous permettent de penser que la benzylméthylcétone s'est fixée sur la double liaison de l'acide benzalpyruvique par son groupement —$CH_2$— selon une réaction de Michaël, le produit formé se cyclise immédiatement par une réaction cétolique due à l'activation du groupement —$CH_3$ de la cétone pour donner un acide α-alcool γ-cétonique cyclohexanique (IV) non isolé, qui à chaud se déshydrate, la double liaison migrant ensuite pour donner l'acide céto-3 diphényl-4.5 cyclohexénique-4 carboxylique-1 (VI).



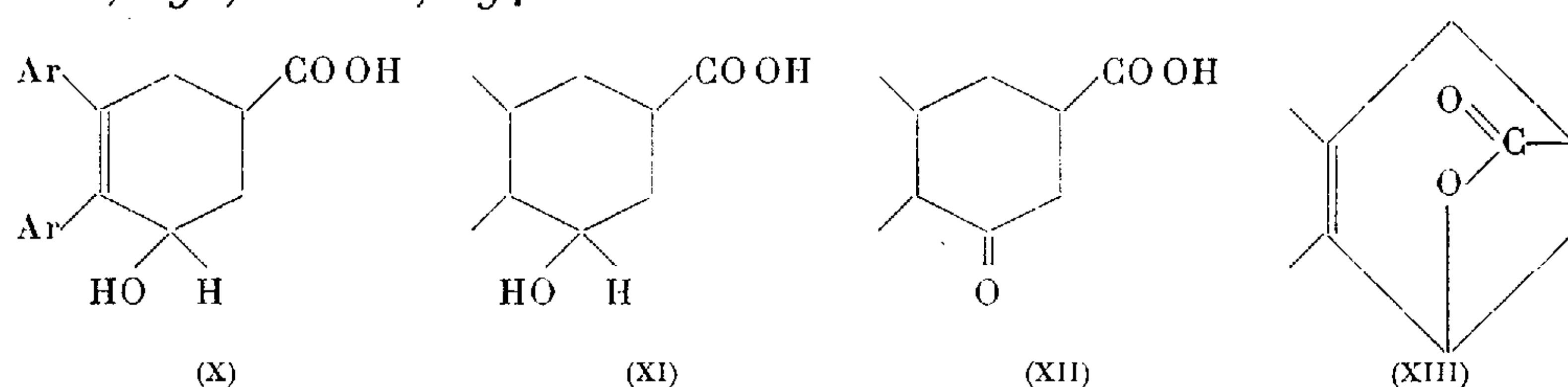

Cette structure (VI) a été confirmée par oxydation permanganique en milieu bicarbonaté à + 2°, on obtient après filtration et acidification un composé $F_{déc}$ 132° répondant à la structure (VII) du dibenzoyl-1.4 butanone-4 carboxylique-2. P. M. acidimétrie, 325; théorie pour $C_{19}H_{16}O_5$, 324.



Une action plus brutale du permanganate de potassium ou du peroxyde d'hydrogène en milieu sodique à 0° sur l'acide éthylénique (VI) donne, à côté d'acide benzoïque isolé et caractérisé, le diacide (VIII) benzoyl-4 carboxylique-3 butanoïque déjà décrit dans la littérature ([2]), F 165°. Analyse pour $C_{12}H_{12}O_5$, calculé %, C 61,1; H 5,08; trouvé %, C 61,4; H 5,30. P. M. acidimétrie, 234, théorie, 236.

Sous l'action de l'anhydride acétique, le diacide (VIII) donne un anhydride (IX) correspondant à celui décrit dans la littérature ([2]); F 148°, insoluble dans l'éther. Analyse centésimale pour $C_{12}H_{10}O_4$, calculé %, C 66,1; H 4,59; trouvé %, C 65,9; H 4,73.

L'hydrogénation de l'acide (VI) par le borohydrure de potassium en milieu bicarbonaté conduit à l'acide alcool (X); F 143°; P. M. (acidimétrie), trouvé, 293; théorie, 294.




L'acide éthylénique (X) donne par l'anhydride acétique une γ-lactone éthylénique (XIII), F 162°; analyse pour $C_{19}H_{16}O_2$, calculé %, C 82,61; H 5,79; trouvé %, C 82,65; H 5,88; P. M. (par retour), 278,5; théorie, 276.

L'hydrogénation de (VI) par le Nickel Raney sous pression ordinaire conduit à l'acide alcool cyclohexanique (XI); F 174°.

L'acide (XI) oxydé par le bichromate de potassium en milieu acétique donne l'acide cétonique (XII), F 182°.

Les spectres infrarouges confirment les structures de ces différents composés.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) L. Jung et P. Cordier, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 711.

([2]) Staudinger, *Chemisches Zentralblatt*, 11, 1903, p. 944.

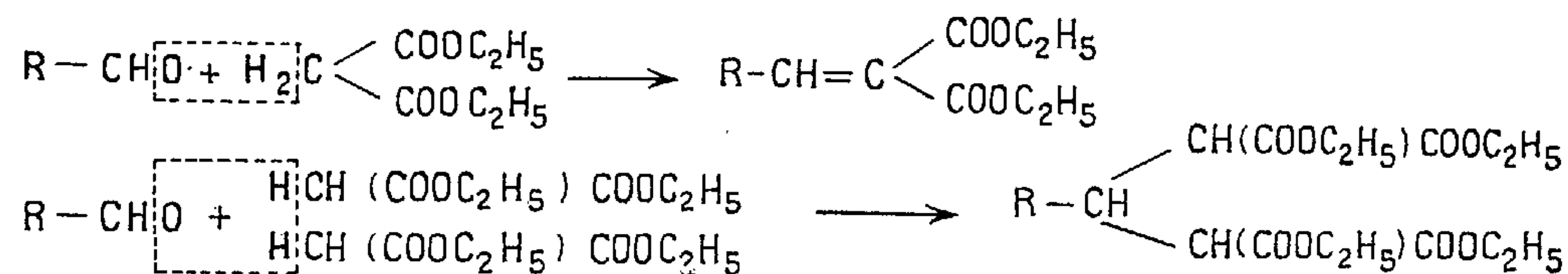
(*Faculté de Pharmacie de Strasbourg, Laboratoire de Pharmacie chimique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action catalytique du chlorure de titane dans la réaction de Knœvenagel.* Note (*) de MM. **Pierre Mastagli, Casimir Gnanadickam** et M^lle **Paulette Lambert**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le tétrachlorure de titane est utilisé de façon satisfaisante comme catalyseur acide dans la réaction de Knœvenagel.

L'un de nous [1] a déjà utilisé avec succès les échangeurs d'ions comme catalyseur dans la réaction de Knœvenagel. Nous avons tenté d'utiliser un catalyseur acide, le chlorure de titane $TiCl_4$, très semblable à $BF_3$. Ce catalyseur récent a donné des résultats satisfaisants. Nous avons, tour à tour, fait réagir le malonate d'éthyle, le cyanacétate d'éthyle et l'acétylacétate d'éthyle sur l'hexanal, l'heptanal et la benzaldéhyde.

*Mode opératoire.* — L'aldéhyde (1/10^e de molécule) et l'ester (1/5^e de molécule) sont mélangés avec le double de leur volume de dichloréthane comme solvant, dans un ballon à trois tubulures. Le tout est refroidi par un bain de glace, et l'on ajoute goutte à goutte en agitant le chlorure de titane (1/5^e de molécule) dilué dans cinq fois son volume de dichloréthane. On fait ensuite revenir à température ambiante, puis on laisse 12 h en contact. On verse ensuite sur de la glace pour hydrolyser et on lave à l'eau jusqu'à neutralité. Le produit est alors séché sur sulfate de sodium, puis le solvant éliminé par distillation. Dans presque tous les cas, on retrouve les deux condensations possibles : une molécule d'aldéhyde avec une molécule d'ester ou avec deux molécules d'ester.




1. Réactions avec le malonate d'éthyle. — *Condensation avec l'hexanal.* — 15 g d'hexanal mis à réagir avec 40 g de malonate d'éthyle en présence de 40 g de $TiCl_4$ donnent par distillation 15 g de monohexylidène malonate d'éthyle : $É_{21}$ 162-164°; $n_D^{17}$ 1,448 et 4 g de dérivé bis : $É_{22}$ 235°; $n_D^{18}$ 1,450.

*Condensation avec l'heptanal.* — 15 g d'heptanal mis à réagir avec 40 g de malonate d'éthyle en présence de 40 g de $TiCl_4$ donnent par distillation 11 g de monoheptylidène malonate d'éthyle : $É_{22}$ 174°; $n_D^{18}$ 1,448 et 9 g de dérivé bis : $É_{22}$ 224-226°; $n_D^{18}$ 1,450.

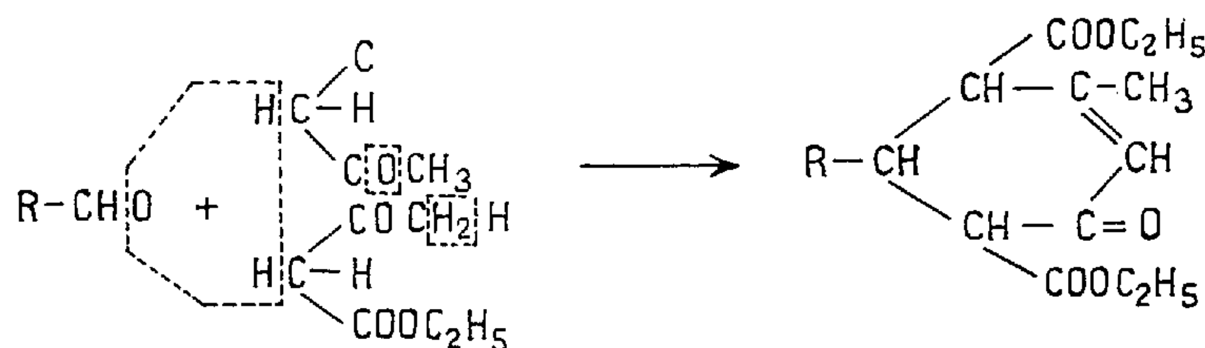
*Condensation avec la benzaldéhyde.* — 11 g de benzaldéhyde mis à réagir avec 40 g de malonate d'éthyle en présence de 40 g de $TiCl_4$ donnent par distillation 12 g de monobenzylidène malonate d'éthyle : $É_{13}$ 188-192°; $n_D^{20}$ 1,535 et 14 g de dérivé bis : $É_{15}$ 230-240°.

2. Réactions avec le cyanacétate d'éthyle. — *Condensation avec l'hexanal.* — 25 g d'hexanal mis à réagir avec 50 g de cyanacétate d'éthyle en présence de 23 g de $TiCl_4$ donnent par distillation 10 g de monohexylidène cyanacétate d'éthyle : $É_{16}$ 143-146°; $n_D^{15}$ 1,456 et 3 g de dérivé bis : $É_{16}$ 194-196°; $n_D^{15}$ 1,485.

*Condensation avec l'heptanal.* — 28 g d'heptanal mis à réagir avec 56 g de cyanacétate d'éthyle en présence de 28 g de $TiCl_4$ donnent par distillation 17 g de monoheptylidène cyanacétate d'éthyle : $É_{15}$ 155°; $n_D^{28}$ 1,4665 et 3 g de dérivé bis : $É_{15}$ 205°; $n_D^{28}$ 1,4665.

*Condensation avec la benzaldéhyde.* — 24 g de benzaldéhyde mis à réagir avec 52 g de cyanacétate d'éthyle en présence de 24 g de $TiCl_4$ donnent par distillation 18 g de monobenzylidène cyanacétate d'éthyle : $É_{20}$ 200°; F 48°, sans qu'on ait pu isoler de dérivé bis.

3. Réactions avec l'acétylacétate d'éthyle. — Dans le cas de la réaction de l'aldéhyde avec deux molécules d'acétylacétate d'éthyle pour former le dérivé bis, il se forme une cyclisation selon l'équation : Fig. 2.




*Condensation avec l'hexanal.* — 35 g d'hexanal et 91 g d'acétylacétate d'éthyle mis à réagir en présence de 35 g de $TiCl_4$ donnent par distillation : 8 g de monohexylidène acétylacétate d'éthyle : $É_{15}$ 140-145°; $n_D^{27}$ 1,4527 et 28 g de dérivé bis : $É_{15}$ 195°; $n_D^{27}$ 1,4779.

*Condensation avec l'heptanal.* — 42 g d'heptanal et 98 g d'acétylacétate d'éthyle mis à réagir en présence de 40 g de $TiCl_4$ donnent par distillation 31 g de monoheptylidène acétylacétate d'éthyle : $É_{12}$ 165-168°; $n_D^{25}$ 1,4544 et 29 g de dérivé bis : $É_{12}$ 204-207°; $n_D^{24}$ 1,475.

*Condensation avec la benzaldéhyde.* — 22 g de benzaldéhyde et 50 g d'acétylacétate d'éthyle mis à réagir en présence de 35 g de $TiCl_4$ donnent par distillation 14 g de monobenzylidène acétylacétate d'éthyle : $É_{15}$ 185-192°; F 59° et 6 g de dérivé bis : $É_{15}$ 205°; F 157°.

Des essais ont été tentés également avec le furfural, mais sans succès. L'acide chlorhydrique dégagé résinifie le noyau furannique trop sensible aux acides.

*En conclusion*, on peut noter l'intérêt que présente ce nouveau catalyseur qui, comme $BF_3$, forme des complexes acides $R\overset{\oplus}{C}H—O\rightarrow Ti\overset{\ominus}{Cl_4}$ capable d'activer l'aldéhyde. On remarquera que si l'aldéhyde benzoïque ne produit pas de dérivé bis avec le cyanacétate d'éthyle les autres aldéhydes se prêtent à cette formation.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) MASTAGLI, LAMBERT et ANDRIC, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 796.

(*Faculté catholique de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des constituants des racines de* Polygala pænea *L. Rattachement de l'acide polygalacique à la série de la β-amyrine.* Note (*) de M^mes **Janine Seiligmann-Rondest** et **Judith Polonsky**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide polygalacique $C_{30}H_{48}O_6$, F 305° est l'acide 2, 3, 23, 16 ou 22-tétrahydroxy oléana-12-ène 28-oïque (I *a* ou I *b*).

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit l'isolement, à partir des racines de *Polygala pænea* L. (famille des Polygalacées) d'une nouvelle sapogénine cristallisée, F 305°, que nous avons appelée : *acide polygalacique.*

D'après les résultats publiés jusqu'à présent, l'acide polygalacique paraît être un acide triterpénique, $C_{30}H_{48}O_6$. Il possède, outre la fonction acide, quatre hydroxyles dont deux sont engagés dans un groupement glycol-1.2. La présence d'une double liaison en α d'un méthylène a été mise en évidence par la formation d'une cétone α, β-insaturée. Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du tétraacétylpolygalaçate de méthyle indique la présence d'un acétate d'un alcool primaire $\left( \geq C—CH_2OAc \right)$.

Dans la présente Note, nous montrons que l'acide polygalacique est un acide triterpénique de la série de la β-amyrine et qu'il a la formule (I *a*) ou (I *b*).

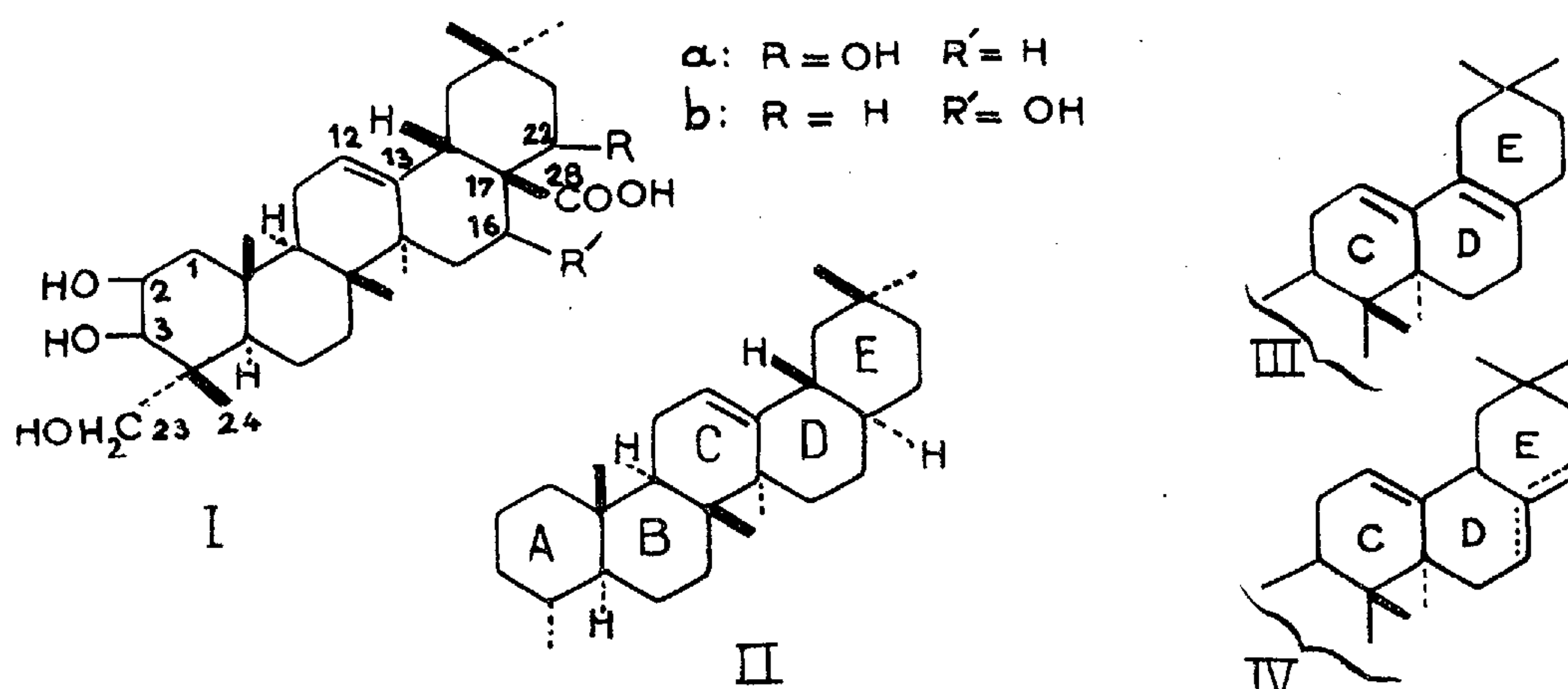
L'oxydation du polygalaçate de méthyle en solution dans l'acétone par $Cr_2O_3—SO_4H_2$ ([2]) permet d'isoler 48 % de produit amorphe, insoluble dans la soude diluée. Ce produit donne une réaction positive avec le chlorure ferrique et son spectre ultraviolet présente, en solution éthanolique neutre, un maximum à 279 mμ (log ε = 3,69) qui est déplacé en solution alcaline à 325 mμ (log ε = 3,41). Ces propriétés doivent être attribuées à la présence d'une α-dicétone énolisable (diosphénol) provenant de l'oxydation du glycol-1.2.

Ce produit amorphe est soumis à la réduction par la méthode de Huang-Minlon ([3]). Après chromatographie sur trisilicate de magnésium et cristallisations répétées, on isole un hydrocarbure cristallisé, F 155-157°, $[\alpha]_J$ + 26°31, (*c* = 0,38, $CHCl_3$); $C_{28}H_{46}$ (calculé %, C 87,88; H 12,12; trouvé %, C 87,67; H 12,26); son poids moléculaire (P. M. 382), a été déterminé par spectrométrie de masse ([4]).

Nous avons identifié cet hydrocarbure au 24,28-*dinor-oléana*-12-*ène* (trans-hédérabétulène) (II) ([5]) : les constantes physiques sont comparables et l'on observe pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec un échantillon authentique que nous devons au Professeur D. H. R. Barton. Les spectres infrarouges de ces carbures sont rigoureusement identiques.

L'obtention de l'hydrocarbure (II) par élimination de toutes les fonctions oxygénées de l'acide polygalacique prouve que celui-ci est un acide triter-

pénique du groupe de l'oléanane et que sa double liaison se trouve en 12, 13 comme celle de la β-amyrine. De plus, la formation d'un carbure dinor à partir de l'acide polygalacique (par oxydation suivie de réduction) montre que les fonctions carboxyle et alcool primaire se trouvent chacune en β d'un hydroxyle (la perte de deux atomes de carbone est due à la décarboxylation de deux groupements β-cétoacides formés au cours de ces réactions.




La position du carboxyle en 28 et celle de l'alcool primaire en 23 ressort des considérations suivantes :

— La saponification difficile du polygalaçate de méthyle suggérait la nature tertiaire du carboxyle que nous avons confirmée de la façon suivante : l'acide tétraacétylpolygalacique a été traité par le chlorure de thionyle et le chlorure d'acide brut a été hydrogéné selon Rosenmund ([6]). La chromatographie du mélange réactionnel permet d'isoler *l'aldéhyde tétraacétylpolygalacique* cristallisé, F 215-220°, $C_{38}H_{56}O_9$ (calculé %, C 69,48; H 8,59; 4 $CH_3$—CO 9,2; trouvé %, C 69,00, H 8, 66; $CH_3CO$ 9,07). Son spectre de résonance magnétique nucléaire ([7]) présente un pic (singlet) à 255 c/s caractéristique du proton d'un groupement aldéhyde situé sur un carbone quartenaire.

Nous avons isolé à côté de l'aldéhyde ci-dessus un autre produit cristallisé, *neutre*, F 295-296° $[\alpha]_J$ + 4° ($c$ = 0,52, $CHCl_3$/éthanol). Il s'agit probablement de *l'anhydride polygalacique* formé au cours de la préparation du chlorure de l'acide; $C_{76}H_{110}O_{19}$, calculé %, C 68,77; H 8,27; trouvé %, C 68,61; H 8,48. Traité par de la potasse méthanolique ce composé fournit du polygalaçate de méthyle.

— L'acide polygalacique subit une décarboxylation déshydratante ce qui confirme la présence d'un hydroxyle en β du carboxyle ([8]), ([9]). En effet, la pyrolyse de l'acide polygalacique (280-300° sous 0,05 mm) conduit à un produit *neutre*, F 220-230°, $[\alpha]_J$ + 40°2, ($c$ = 0,41, éthanol), $C_{29}H_{46}O_3$ (calculé %, C 78,68; H 10,47; trouvé %, C 78,20; H 10,10). Ce triol, dont

le spectre infrarouge ne présente pas de bande CO possède encore le groupement glycol-1.2 (consommation d'une mole d'acide periodique). Le spectre ultraviolet $\lambda_{max}$ 243 mμ; ε = 2 750) montre que le composé formé au cours de la décarboxylation déshydratante s'est partiellement isomérisé : la double liaison créée s'est conjuguée avec celle qui préexistait. Par chauffage en milieu acide (2 h à reflux en solution éthanolique contenant 8 % de HCl conc.) on peut d'ailleurs compléter l'isomérisation; on obtient ainsi le diène conjugué (III), F 224-230°, $[\alpha]_D$ + 68°,7 (c = 0,4, éthanol) dont l'absorption ultraviolette ($\lambda_{max}$ 236 et 243 mμ; ε = 14 800 et 15 900 respectivement) est caractéristique de deux doubles liaisons conjuguées dans le cycles C et D des composés triterpéniques ([8]), ([10]). On peut donc déduire que le produit de décarboxylation a la formule (IV) ayant une double liaison en 17-22 ou en 16-17.

Ces résultats prouvent la position du carboxyle en 28 et celle d'un hydroxyle en 16 ou 22; la fonction alcool primaire doit par conséquent se trouver en 23 ou 24 et la fonction glycol en position 2 et 3, seules positions compatibles avec l'ensemble des résultats exposés ci-dessus. Le spectre RMN du tétraacétylpolygalaçate de méthyle ([1]) ainsi que de l'aldéhyde polygalacique présente un pic (singlet) à 226 c/s; la position de ce pic est caractéristique du méthylène du groupement —$CH_2OAc$ *équatorial* en position 23 dans la série des triterpènes ([11]), ([12]), ([13]).

(*) Séance du 5 février 1962.

([1]) J. POLONSKY, H. POURRAT et J. SEILIGMANN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2374.

([2]) K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES, B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 39.

([3]) HUANG-MINLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

([4]) Cette mesure a été effectuée par le Docteur M. R. Ryhage, Stockholm.

([5]) G. A. R. KON et H. R. SOPER, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1335.

([6]) E. MOSETTIG et R. MOZINGO, *Organic Reactions*, 4, J. Wiley and Sons, New York, 1948, p. 362.

([7]) Le spectre de résonance magnétique nucléaire a été obtenu par M. Lehn (Strasbourg) avec un spectromètre Varian A. 60 à la fréquence de 60 Mc en utilisant $CDCl_3$ comme solvant. Les déplacements chimiques exprimés en cycles par seconde sont comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence.

([8]) C. R. NOLLER et J. F. CARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, p. 2238.

([9]) P. DE MAYO et A. N. STARRATT, *Tetrahedron Letters*, 7, 1961, p. 259.

([10]) D. H. R. BARTON et C. J. W. BROOKS, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 257.

([11]) R. E. GLICK, R. O. MUMMA et M. SHAMMA, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1092.

([12]) J. POLONSKY et J. ZYLBER, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1586.

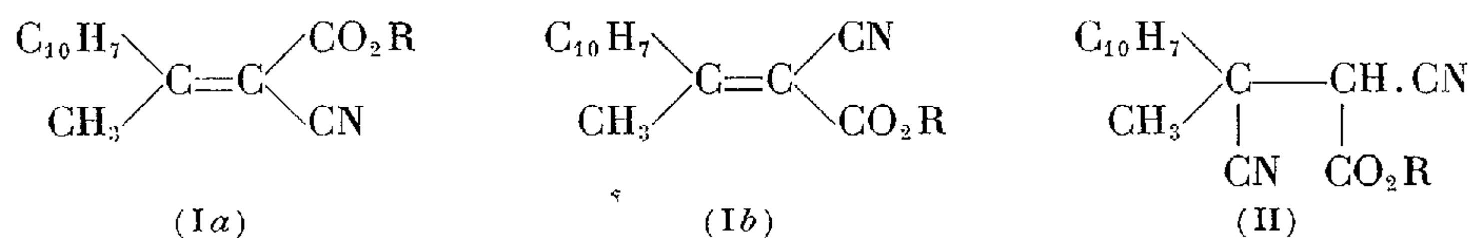
([13]) E. WENKERT et P. BEAK, *Tetrahedron Letters*, 11, 1961, p. 358.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
*Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'acide α-méthyl α-(naphtyl-1) succinique.* Note (*) de M. **André Foucaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les condensations de la méthylnaphtyl-1 cétone avec les esters cyanacétiques conduisent à des esters éthyléniques dont la structure est discutée à partir des spectres ultraviolets. L'addition de HCN sur ces composés, suivie d'une hydrolyse et d'une décarboxylation, conduit au diacide α-méthyl α (naphtyl-1) succinique.

Les condensations de la méthylnaphtyl-1 cétone avec les cyanacétates de méthyle et d'éthyle, déjà signalées ([1]), sont effectuées en présence d'acétate d'ammonium et d'acide acétique. Elles conduisent à des mélanges d'isomères géométriques de formules (I*a*) et (I*b*). Le mélange d'esters méthyliques $C_{16}H_{13}O_2N$ (I, $R = CH_3$)

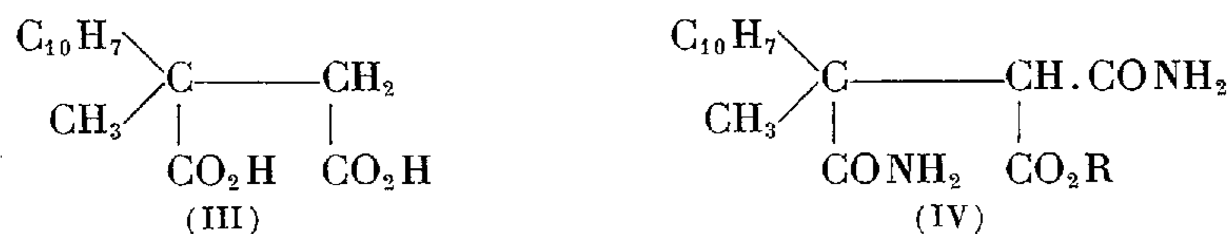

(I*a*) (I*b*) (II)

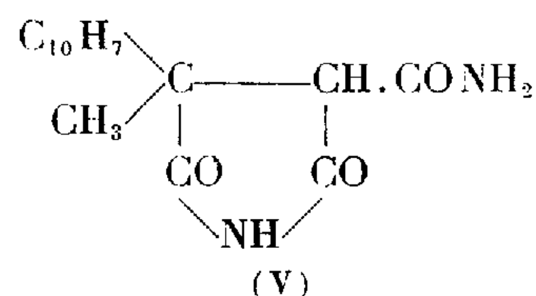
distille à 192-198° sous 2 mm. Rdt 72 %. L'un d'entre eux est obtenu à l'état cristallisé : F 111-112°. Spectre ultraviolet (éthanol) $\lambda_m = 270$ et 276 mμ, $\varepsilon_m = 6\,200$.

Le mélange d'esters éthyliques $C_{17}H_{15}O_2N$ (I, $R = C_2H_5$) distille à 185-195° sous 2 mm. Rdt 86 %. Un isomère cristallisé est isolé. Il fond à 77-78°. Spectre ultraviolet : $\lambda_m = 269$ et 276 mμ; $\varepsilon_m = 6\,200$; $\lambda_m = 303$ mμ, $\varepsilon_m = 2\,700$. A côté de ce composé, il reste une huile, mélange de (I *a*) et (I *b*), dont le spectre ultraviolet est caractérisé par les bandes : $\lambda_m = 267$ mμ, $\varepsilon_m = 9\,560$ et $\lambda_m = 308$ mμ, $\varepsilon_m = 5\,300$. La fraction huileuse contient donc un isomère plus conjugué que l'isomère solide isolé. La structure de ce dernier est donc vraisemblablement (I*a*, $R = C_2H_5$), c'est-à-dire avec les groupements les plus encombrants ($C_{10}H_7$ et $CO_2C_2H_5$) en position cis.

L'action du cyanure de potassium sur les esters (I) conduit aux α, β-dicyano β-(naphtyl-1) butanoates de méthyle $C_{17}H_{14}O_2N_2$ (II, $R = CH_3$), F 156°, Rdt 71 % et d'éthyle $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (II, $R = C_2H_5$), F 120-122°, Rdt 70 %.

L'hydrolyse totale et la décarboxylation des esters (II), sous l'action de HCl concentré à l'ébullition, conduit au diacide α-méthyl α-(naphtyl-1) succinique $C_{15}H_{14}O_4$ (III), F 214-216°, Rdt 80 %.


(III) (IV)

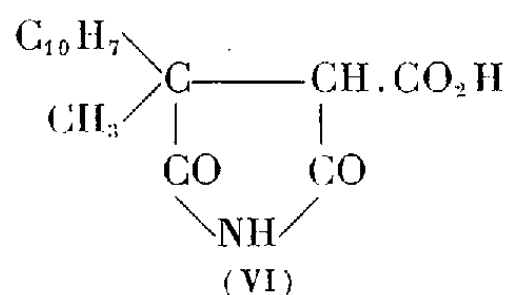


(V)

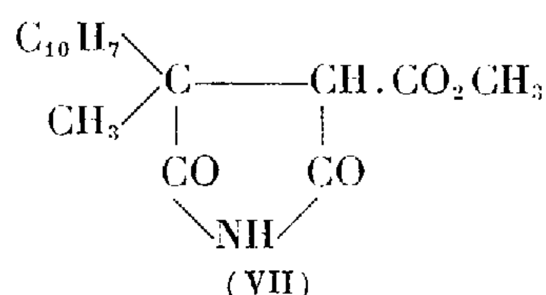
L'hydrolyse ménagée des esters (II) conduit à quelques dérivés azotés intéressants.

L'acide sulfurique concentré hydrate à froid les esters (II, R = $CH_3$ et R = $C_2H_5$) respectivement en diamide-esters $C_{17}H_{17}O_4N_2$ (IV, R = $CH_3$) F 218° et $C_{18}H_{19}O_4N_2$ (IV, R = $C_2H_5$), F 270°. Les composés (IV) sont cyclisés quantitativement par action d'une solution hydroalcoolique de soude normale, à froid, en α-méthyl α-(naphtyl-1) α'-carbamoylsuccinimide (V), $C_{16}H_{14}O_3N_2$, F 252-254°.

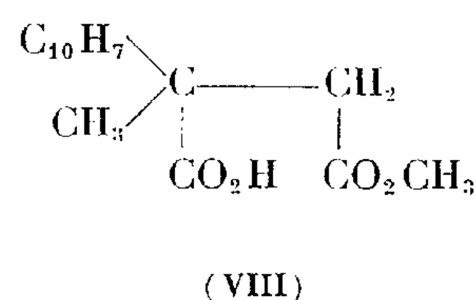
La saponification de (V) par la soude hydroalcoolique normale à l'ébullition conduit à l'α-méthyl α-(naphtyl-1) α'-carboxysuccinimide (VI), $C_{16}H_{13}O_4N$, F = 182° avec décarboxylation. Cet acide est relativement stable en solution aqueuse basique où il n'est pas constaté, même à l'ébullition, de décarboxylation ni d'ouverture du cycle imidique. Cette stabilité permet de rapprocher ce composé de son homologue l'α-benzyl α-méthyl α'-carboxysuccinimide (²).



(VI)



(VII)



(VIII)

Estérifié par le sulfate de méthyle, l'acide (VI) conduit à l'ester (VII), $C_{17}H_{15}NO_4$, F 152°, Rdt 85 %. L'estérification du diacide (III) par le méthanol en présence d'acide sulfurique permet d'isoler l'α-acide α'-méthylester α-méthyl α-(naphtyl-1) succinique (VIII), $C_{16}H_{16}O_4$, F 122-123°, Rdt 66 %.

*En conclusion*, l'hydrolyse acide du dinitrile-ester (II) permet d'obtenir l'acide α-méthyl α-(naphtyl-1) succinique et quelques-uns de ses dérivés azotés. Mais, contrairement aux dinitriles-esters homologues déjà étudiés (²), (³), le composé (II) n'a pu être transformé, par hydrolyse basique, en dinitrile correspondant.

(*) Séance du 5 février 1962.

(¹) H. FIESSELMANN et W. EHMANN, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1706.
(²) A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2975.
(³) A. FOUCAUD, *Thèse*, Rennes, 1960.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de l'acide phellonique.* Note (*) de M. **Albert Kirrmann** et Mme **Lucette Duhamel**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide phellonique du liège, considéré jusqu'ici comme un acide ω-hydroxybéhénique pur, est en réalité accompagné d'environ 20 % d'acide ω-hydroxytétracosanoïque. De nombreux dérivés naturels ont été confrontés avec des dérivés synthétiques en $C_{22}$ et en $C_{24}$.

L'acide phellonique, constituant principal des produits cireux extraits du liège, a été décrit par de nombreux auteurs. Tous le considèrent comme un produit bien défini. La plupart lui attribuent la formule d'un acide ω-hydroxybéhénique, $HO—(CH_2)_{21}—COOH$ [Guillemonat ([1]), Jensen ([2]) Ribas ([3]), ([4]), Chicoisne ([5]), ([6])]. Seuls Drake ([7]) le considère comme comportant 24 atomes de carbone avec un groupe alcool secondaire, $C_2H_5—CH(OH)—(CH_2)_{20}—COOH$.

Ayant repris l'étude de cet acide et de ses dérivés, nous avons constaté quelques anomalies dans les points de fusion ainsi qu'une tendance à donner dans l'analyse une teneur trop forte en carbone. Nous avons alors préparé systématiquement quelques composés synthétiques en $C_{22}$ et en $C_{24}$, et nous les avons comparés avec les dérivés correspondant à l'acide phellonique naturel, soigneusement purifié.

Le phellonate de méthyle initial provient d'un produit industriel que nous devons à M. Guillemonat. Le sel de sodium qui en dérive a été recristallisé dans l'alcool; l'acide libéré a été recristallisé dans le benzène et dans le tétrachlorure de carbone, puis estérifié par le méthanol et recristallisé dans l'éther de pétrole.

Analyse pour $C_{23}H_{46}O_3$; calculé %, C 74,54; H 12,51; O 12,95; trouvé %, C 74,93; H 12,48; O 12,64.

Les transformations ont été réalisées par des réactions classiques, qui seront décrites dans un autre recueil. Certains échantillons ont été purifiés par chromatographie sur alumine ou sur florisil. La filiation des produits est résumée dans le tableau.

Les produits synthétiques proviennent d'une synthèse de Wurtz, appliquée au bromure d'ω-méthoxyundécyle ([8]). On obtient ainsi le diméthoxy-1.22 docosane, dont le tableau indique les transformations.

La confrontation montre d'abord que les points de fusion des dérivés naturels sont presque toujours étalés sur plusieurs degrés. Ils sont systématiquement plus bas que ceux des dérivés synthétiques conformes à leur formule habituelle, soit d'après la bibliographie, soit d'après nos propres synthèses. C'est particulièrement frappant pour les couples $IV_n$, $IV_{22}$ et $VII_n$, $VII_{22}$. Cette observation est très générale, bien que les dérivés naturels ne soient pas rigoureusement comparables entre eux, parce que

| *Série naturelle.* N° | Formule. | F(°C). | *Série Synthétique.* N° | Formule. | F(C°). |
|---|---|---|---|---|---|
| $V'_n$ | $AcO—CH_2—(R)—CH_2—OAc$ | 59-66 | | | |
| $II'_n$ | $HO—CH_2—(R)—CH_2—OH$ | 103-104 | $II_{22}$ | – | 105-106 |
| $IX_n$ | $CH_3OOC—(R)—COOCH_3$ | 64-65 | $IX_{22}$ | – | 69-71 |
| $VIII_n$ | $HOOC—(R)—COOH$ | 121-124 | $VIII_{22}$ | – | 125-127 |
| $X_n$ | $HO—CH_2—(R)—COOH$ | 93-94 | $X_{22}$ | – | 94 ou 98 |
| $I_n$ | **$HO—CH_2—(R)—COOCH_3$** | 74,5-75,5 | $I_{22}$ | – | 74,2-75,2 |
| $II_n$ | $HO—CH_2—(R)—CH_2—OH$ | 102-103 | $II_{22}$ | – | 105-106 |
| III | | | $III_{22}$ | $CH_3O—(CH_2)_{22}—OCH_3$ | 53 |
| $IV_n$ | $BrCH_2—(R)—CH_2Br$ | 56-58 | $IV_{22}$ | $Br—(CH_2)_{22}—Br$ | 72-72,5 |
| $V_n$ | $AcO—CH_2—(R)—CH_2—OAc$ | 57,5-66 | $V_{22}$ | $AcO—(CH_2)_{22}—OAc$ | 69-70 |
| $VI_n$ | $TsO—CH_2—(R)—CH_2—OTs$ | 69-72 | | | |
| $VII_n$ | $NC—CH_2—(R)—CH_2—CN$ | 62,5-65 | $VII_{22}$ | $NC—(CH_2)_{22}—CN$ | 76,5-77 |
| $VIII_{n+2}$ | $HOOC—CH_2—(R)—CH_2—COOH$ | 114-118 | $VIII_{24}$ | $HOOC—(CH_2)_{22}—COOH$ | 125-127 |
| $IX_{n+2}$ | $CH_3OOC—CH_2—(R)—CH_2—COOCH_3$ | 61-66 | $IX_{24}$ | $CH_3OOC—(CH_2)_{22}—COOCH_3$ | 74,5-75,5 |
| | | | $II_{24}$ | $HOCH_2—(CH_2)_{22}—CH_2OH$ | 108-109 |
| $XI_n$ | $AcO—CH_2—(R)—COOCH_2$ | 59-60 | $V_{24}$ | $AcO—CH_2—(CH_2)_{22}—CH_2—OAc$ | 73,5-74,5 |

Ac, groupe acétyle ; Ts, groupe *p*-toluène sulfonyle.
Les points de fusion non accompagnés de formules sont puisés dans la bibliographie.

les échantillons d'acide phellonique d'où ils proviennent n'avaient pas exactement le même degré de pureté.

On pouvait donc envisager l'hypothèse que l'acide phellonique était un mélange d'acide ω-hydroxybéhénique avec un homologue supérieur en $C_{24}$. Nous avons pu effectivement vérifier que des échantillons synthétiques de deux homologues en $C_{22}$ et $C_{24}$, tels que les diacétates $V_{22}$ et $V_{24}$, présentaient dans l'épreuve du mélange un abaissement compatible avec le point de fusion observé pour $V_n$. Les spectres infrarouges de ces couples d'homologues sont presque identiques entre eux et avec celui du produit naturel correspondant. L'épreuve de cristallisation avec l'urée, déjà signalée par Ribas (3) et confirmée par nous, permet d'extraire quantitativement l'acétoxyester $XI_n$, ce qui indique l'absence totale de dérivés ramifiés.

La confirmation définitive de notre hypothèse a été apportée par chromatographie en phase gazeuse (9). Trois esters naturels ont pu être examinés : l'ester du diacide $IX_n$, les deux diacétates $V_n$ et $V'_n$ et le dérivé acétylé $XI_n$ du phellonate de méthyle $I_n$. Tous présentent effectivement deux pics, dont le premier (avec le plus faible temps de rétention) est environ trois fois plus grand que le second. Les rapports des surfaces varient de 83/17 à 70/30. Ce rapport est à peu près le même pour le diacétate $V_n$ de réduction directe et pour le diacétate $V'_n$ obtenu par réduction après oxydation en diacide $VIII_n$. Cela exclut la présence d'une fonction alcool secondaire, comme dans la formule de Drake, mais confirme l'existence d'un mélange de deux ω-hydroxyacides.

La démonstration est achevée par l'étude des deux diacétates synthétiques $V_{22}$ et $V_{24}$. Chacun présente à la chromatographie un seul pic, correspondant respectivement à l'un des deux pics de $V_n$. Le mélange de $V_n + V_{22}$ fournit un chromatogramme à deux pics, où le premier de $V_n$ se trouve renforcé. C'est l'inverse avec le mélange $V_n + V_{24}$.

On doit donc conclure que l'acide phellonique du liège est formé par un mélange de deux ω-hydroxyacides à chaîne normale, où domine le composé en $C_{22}$, mélangé avec environ 20 % d'homologue en $C_{24}$. Ces acides sont accompagnés en quantité moindre d'autres substances, dont l'étude n'est pas achevée.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) A. Guillemonat et A. Strich, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 860.
(2) W. Jensen, *Paper and Timber*, 32, 1950, p. 293
(3) I. Ribas-Marques et C. Curbera, *Anales Real. Soc. Española Fis. Quim.*, 47 B, 1951, p. 713.
(4) E. Seoane, G. Gil Curbera, *Anales Soc. Española Fis. Quim.*, 49 B, 1953, p. 145.
(5) G. Dupont, R. Dulou et A. Chicoisne, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1413.
(6) A. Chicoisne, G. Dupont et R. Dulou, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1232.
(7) N. Drake, H. Carhart et R. Moringo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 617.
(8) A. Kirrmann, R. Dulou et L. Duhamel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3190.
(9) Nous devons ces mesures à M. Daniel Lefort, du Laboratoire de Lipochimie du C. N. R. S., à Bellevue.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'autoxydation des métaux cétyles et composés apparentés*. Note (*) de MM. **André Le Berre** et **Pierre Goasguen**, transmise par M. Charles Dufraisse.

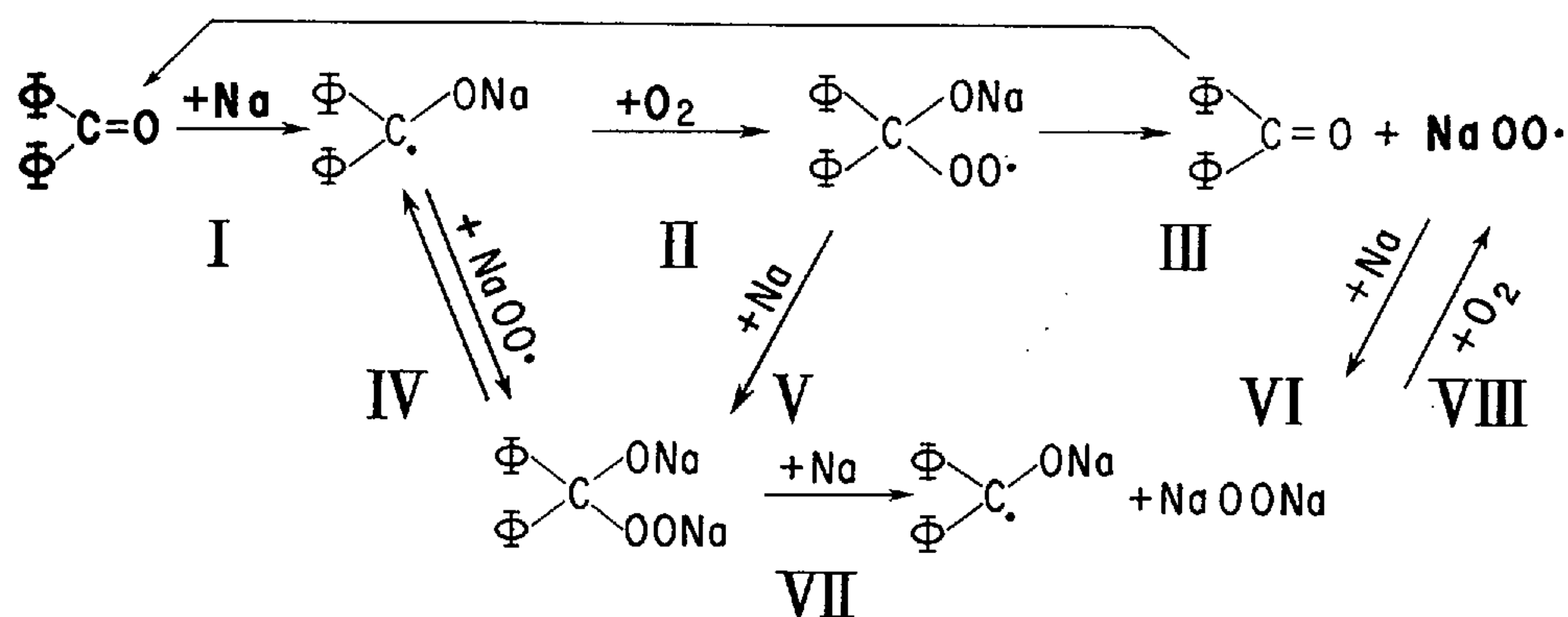
L'autoxydation en milieu tétrahydrofurannique des métaux cétyles fournit les superoxydes alcalins $NaO_2$ et $KO_2$. Cette réaction est utilisable pour réaliser une « autoxydation sensibilisée » des métaux alcalins en superoxydes correspondants.

Les résultats précédemment obtenus lors d'une étude sur l'autoxydation des alcoolates alcalins [1] concernant, en particulier, la formation de superoxydes alcalins, nous ont incités à examiner à nouveau l'autoxydation de certains composés organométalliques afin de déterminer la nature exacte et les processus de formation des dérivés peroxydiques produits dans ces réactions.

On s'est intéressé tout d'abord aux métaux-cétyles et surtout au cas particulier typique de la benzophénone-sodium, dont la facilité de réaction avec l'oxygène est bien connue [2].

L'autoxydation de ce composé, préparé, en solution dans le tétrahydrofuranne (THF), par réaction de sodium non divisé sur la benzophénone en excès (réaction I), s'effectue très rapidement à froid avec absorption d'une mole d'oxygène et fournit, non pas du peroxyde de sodium $Na_2O_2$, ainsi qu'on le pensait jusqu'ici, mais uniquement du superoxyde de sodium, $NaO_2$ aisément identifiable et dosable [3] (Rdt 95-98 %).

Chose assez curieuse, le composé minéral ainsi formé est entièrement soluble dans le THF et précipite seulement par addition au milieu d'un solvant non polaire tel que la ligroine. Ce précipité, d'ailleurs, peut encore être redissous dans le THF et même, partiellement, dans le benzène; ce n'est qu'après avoir été séché, sous vide à froid, qu'il donne le superoxyde dans son état habituel, insoluble dans les solvants organiques. Cette forme soluble, vraisemblablement un solvate de paires d'ions $Na^+O_2^-$ et de THF, doit être très réactive et fait actuellement l'objet d'une étude particulière.



L'autoxydation de la benzophénone-sodium paraît donc s'effectuer de façon simple et l'on peut envisager, par exemple, que l'addition de l'oxygène a lieu sur le radical cétyle (réaction II) avec formation d'un hydroperoxyde radicalique instable, dont la scission fournirait le superoxyde de sodium et la benzophénone (réaction III).

Puisque la formation du cétyle et son autoxydation sont toutes deux très rapides à froid dans le THF, on a pensé qu'il serait possible de réaliser une autoxydation du sodium « sensibilisée » par la benzophénone, en soumettant directement ces deux corps à l'action de l'oxygène en milieu THF (réactions I, II, III, I, etc.).

Dans ces conditions, en effet, la quantité d'oxygène absorbée ne correspond plus à la quantité de benzophénone utilisée, mais dépend principalement des conditions opératoires et peut dépasser 20 moles par mole de benzophénone. Le superoxyde de sodium, qui est toujours le seul composé peroxydique finalement isolable, peut ainsi être préparé facilement en quantité importante (Rdt environ 90 % par rapport à l'oxygène absorbé et 85 % par rapport au sodium consommé).

Le mécanisme réactionnel envisagé plus haut paraissait donc vérifié. En fait, un examen approfondi nous a révélé que le processus réel était bien plus complexe.

On s'est aperçu, notamment, de la formation transitoire d'un composé simplement peroxydique, lequel est suffisamment stable pour pouvoir être mis en évidence par dosage lorsque la réaction est stoppée après absorption de quantités variables d'oxygène. Ce composé est produit tout d'abord concurremment avec $NaO_2$, puis il disparaît peu à peu au fur et à mesure que la réaction progresse.

Ces faits peuvent s'interpréter par l'existence intermédiaire d'un peroxyde organique, qui serait le disel de sodium de l'hydroperoxyde de benzhydrol, résultant de l'addition du sodium sur l'hydroperoxyde radicalique formé en II (réaction V), ou encore provenant de l'addition du superoxyde $NaO_2$ sur le cétyle (réaction IV). Cette dernière réaction pourrait être réversible, ce qui expliquerait que finalement on ne retrouve plus que du superoxyde (réactions I, II, III, IV, V, II, III, etc.).

Cette hypothèse d'un hydroperoxyde organique intermédiaire, déjà utilisée par ailleurs [1], ne rend cependant pas compte de tous les résultats obtenus. C'est ainsi que, dans certaines conditions, par exemple lorsque la réaction est volontairement arrêtée après une absorption d'oxygène assez minime (de 2 à 3 moles environ), on peut doser une quantité de peroxyde supérieure à la quantité de benzophénone initiale.

Il est même possible d'obtenir plusieurs moles de peroxyde par mole de benzophénone. Pour cela, il suffit de laisser réagir le sodium, mais en atmosphère d'azote, sur le mélange réactionnel oxydé contenant une quantité notable de superoxyde. Ce dernier est alors presque intégralement transformé en peroxyde.

Enfin, si cette dernière solution de peroxyde est ensuite autoxydée, en l'absence de sodium, la majeure partie du peroxyde présent est retransformée en superoxyde.

On voit que, même si l'on admet l'existence transitoire d'un peroxyde organique, il est nécessaire d'envisager, en plus, la formation d'un peroxyde minéral susceptible de se transformer sous l'action de l'oxygène en superoxyde de sodium.

Ce peroxyde minéral ne peut guère être que du peroxyde de sodium, $Na_2O_2$, produit par réaction directe du sodium sur le superoxyde lui-même (réaction VI) ou bien sur le disel hydroperoxydique (réaction VII).

Toutefois, dans les conditions de notre réaction, $Na_2O_2$ doit être formé, comme $NaO_2$, sous une forme solvatée soluble dans le THF, et il est vraisemblable que, dans cet état, il réagisse avec l'oxygène beaucoup plus facilement que sous sa forme habituelle (réaction VIII).

En définitive, l'autoxydation du sodium en présence de benzophénone s'effectue suivant un mécanisme complexe où le rôle du solvant doit être déterminant et que des études en cours permettront peut-être de préciser.

Mais d'ores et déjà, il est établi que la présence d'une faible quantité de benzophénone catalyse, en milieu THF, l'autoxydation à froid du sodium en superoxyde de sodium. Il en est de même avec le potassium qui conduit au superoxyde $KO_2$, mais avec le lithium la réaction prend un cours différent et sera décrite plus tard.

Cette propriété d'agir comme « sensibilisateur » de l'autoxydation des métaux alcalins n'est pas l'apanage exclusif des cétones aromatiques. Elle semble bien s'étendre à tous les composés organiques capables de former facilement avec ces métaux des composés d'addition (du type cétyle ou du type anion-radical) dans des solvants doués de propriétés similaires à celles du THF (diméthoxyéthane, etc.).

Des résultats satisfaisants ont été obtenus, en effet, avec tous les composés représentatifs étudiés jusqu'ici et, notamment, le tétraphényléthylène, le naphtalène, la pyridine et l'azobenzène.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) A. Le Berre, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1543.

(2) *Voir* : B. Alexandre, E. R. Cornubert, Y. Fagnoni et W. Kondrachoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 663 et références citées.

(3) E. Seyb Jr et J. Kleinberg, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 115.

(*Laboratoire de Chimie industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Épitaxies de cristaux d'arsenic, d'antimoine et de bismuth obtenus par réduction en phase gazeuse d'un de leurs sulfures et déposés sur différents supports monocristallins.* Note (*) de M. **Lucien Capella**, transmise par M. Louis Royer.

Par réduction d'un des sulfures d'arsenic, d'antimoine et de bismuth, ont été réalisés des dépôts épitaxiques de ces trois éléments sur la face *p* (001) de six supports cubiques, sur la face (111) de la fluorine et *p* (001) de la muscovite. La face d'accolement est la face $b^1$ (110) du dépôt dans le premier cas et la face $a^1$ (111) pour la fluorine et la muscovite. De plus, diverses orientations et formes de cristaux ont été observées.

1. *Introduction.* — Dans des Notes précédentes ([1]), ([2]), ([3]), j'ai exposé une méthode permettant d'obtenir l'épitaxie de cristaux métalliques par réduction en phase gazeuse de la vapeur d'un de leurs chlorures. Je donne ici les résultats d'orientation de cristaux d'arsenic, d'antimoine et de bismuth, obtenus par la même méthode à partir d'un de leurs sulfures, soit le réalgar $As_2S_2$, la stibine $Sb_2S_3$ et la bismuthine $Bi_2S_3$.

Soient $T_f$ la température du sel en expérience et $T_e$ la température d'épitaxie, c'est-à-dire celle du support; j'ai opéré à $T_f = 550$, 700 et 650°C et $T_e = 500$, 500 et 250°C respectivement pour As, Sb et Bi, compte tenu des points de fusion (ou de sublimation) de ces corps et des supports employés qui sont NaCl, KCl, KBr, KI, LiF, PbS, $CaF_2$, muscovite.

Les cristaux des trois éléments As, Sb, Bi sont de symétrie rhomboédrique (ou hexagonale suivant la maille élémentaire choisie). Mais ils présentent cette particularité que leurs rhomboèdres inverses $b^1$ (110) sont des pseudo-cubes dont les faces sont des pseudo-carrés ayant des angles qui valent respectivement 84°36′, 86°58′ et 87°34′ et des côtés de 5,60, 6,20 et 6,56 Å.

D'où l'idée qu'une orientation régulière de ces éléments rhomboédriques par des cristaux-supports cubiques de paramètres convenables devait être possible : on pouvait prévoir que cette orientation devait se faire de telle manière qu'une des faces des rhomboèdres pseudo-cubiques $b^1$ (110) de ces trois substances coïncide avec une face du cube *p* (100) du cristal-support.

C'est bien ce qu'a confirmé l'expérience.

2. *Épitaxies sur la face p* (001) *de supports cubiques.* — Les dépôts orientés d'As, Sb et Bi sur les clivages *p* (001) des supports cubiques suivants : NaCl, KCl, KBr, KI, LiF, PbS, s'accolent par la face pseudo-carrée $b^1$ (110) du rhomboèdre.

Cela étant, deux types d'orientation peuvent être observés : le type I tel que le côté du pseudo-carré est parallèle à l'axe [110] du plan de clivage support, le type II tel que le côté du pseudo-carré est parallèle à l'axe [100] de ce même plan.

Sur le tableau ci-dessous, donnant les résultats obtenus pour les différents supports, la lettre E indique la présence d'épitaxie, confirmée par l'observation microscopique et par les rayons X.

| Dépôts... | As (5,60 Å). Orientation. | | Sb (6,20 Å). Orientation. | | Bi (6,56 Å). Orientation. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Supports. | Type I. | Type II. | Type I. | Type II. | Type I. | Type II. |
| NaCl (5,64 Å) | E | E | E | E | E | – |
| KCl (6,29 Å) | E | – | – | E | – | E |
| KBr (6,60 Å) | E | – | – | E | – | E |
| PbS (5,93 Å) | E | – | – | – | – | – |
| KI (7,06 Å) | E | – | – | – | – | – |
| LiF (4,03 Å) | E | – | – | – | – | – |

Les cristaux se présentent, soit sous forme de pseudo-cubes, soit sous forme aciculaire dont la direction d'allongement est parallèle à une des arêtes du pseudo-cube.

Dans le cas particulier de l'épitaxie type II de Sb sur KCl, les cristaux obtenus étant particulièrement gros, j'ai pu déterminer la position du pseudo-carré du plan d'accolement par rapport aux axes [100] et [010] du plan *p* (001) du support. L'orientation se fait avec coïncidence d'une arête du pseudo-cube et d'un axe quaternaire du support. Les quatre positions en résultant ont pu être mises en évidence.

3. *Épitaxies sur la face* (111) *de la fluorine et sur la face p* (001) *de la muscovite.* — Pour ces deux clivages supports, le plan d'accolement des dépôts est la face $a^1$ (111) du rhomboèdre, plan dans lequel les atomes occupent les sommets de triangles équilatéraux de côté 3,76, 4,31 et 4,54 Å respectivement pour As, Sb, Bi;

— *sur la fluorine* As et Sb se sont déposés sous forme de pseudo-octaèdres (les trois axes binaires du plan d'accolement $a^1$ (111) étant parallèles à ceux du plan de clivage support), ou sous forme aciculaire (directions d'allongement parallèle à ces trois mêmes axes);

— *sur le mica muscovite* As, Sb et Bi se sont déposés sous forme de pseudo-cubes ou de pseudo-octaèdres avec coïncidence d'un axe binaire du plan $a^1$ (111) du cristal déposé avec l'axe [100] du plan *p* (001) du mica, et aussi sous forme aciculaire dont les directions d'allongement sont parallèles à trois directions à 120° l'une de l'autre et dont l'une coïncide avec l'axe [100] du plan *p* (001) du mica.

4. Ces nouveaux exemples d'épitaxies s'interprètent par la quasi-identité en forme et en dimensions de deux mailles planes simples ou

multiples simples l'une de l'autre dans les plans d'accolement des deux espèces qui concourent aux groupements épitaxiques. Les tolérances qui existent quant aux différences entre ces deux mailles quasi identiques sont du même ordre de grandeur que celles qui ont été citées jusqu'ici dans d'autres exemples.

(*) Séance du 5 février 1962.
(1) L. CAPELLA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 429.
(2) L. CAPELLA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1987.
(3) L. CAPELLA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3465.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Spinelles contenant du germanium hexacoordiné.* Note (*) de M. **Jean Dulac**, transmise par M. Louis Néel.

Les spinelles $ABCO_4$ (A = Ge, Ti; B = Cr, Rh; C = Li) sont cubiques. Li $(GeCr)O_4$ et Li $(GeRh)O_4$ sont les premiers spinelles ternaires signalés dans lesquels le germanium ait une coordination octaédrique.

L'existence du germanate de lithium-chrome ($GeCrLiO_4$) a été rapportée récemment par Strunz [1] qui signalait simplement sa nature spinelle. Par calcination à 1000°C durant 24 h, suivie de trempe à l'air, d'un mélange d'oxyde de germanium, de carbonate de lithium et de sesquioxyde de rhodium, nous avons préparé un composé isomorphe [2] $GeRhLiO_4$ de paramètres :

$$a = 8,38_7\ \text{Å}\ ; \qquad Z = 8\ ; \qquad D_x = 5,55\ \text{g/cm}^3$$

La préférence très nette du germanium pour les sites tétraédriques et celle du rhodium pour les sites octoaédriques permettait de penser que la répartition atomique la plus probable serait la suivante :

8 Ge en 8 (*a*);

8 Rh + 8 Li en 16 (*d*).

Cependant la répartition des intensités des réflexions obtenues au diffractomètre montre l'inexactitude de cette hypothèse. En effet :

*a*. l'extinction totale de toutes les réflexions de la classe

$$e - (h^2 + k^2 + l^2 = 16n + 8) \quad (^3)$$

montre que le lithium doit être seul sur les sites A;

*b*. un renforcement considérable des réflexions de la classe

$$f - (h^2 + k^2 + l^2 = 16n + 3) \quad (^3)$$

confirme ce fait, si besoin est.

En somme, l'étude détaillée des intensités montre que, dans les deux germanates spinelles considérés, le germanium partage avec l'ion trivalent (Cr, Rh) les sites octaédriques B, tandis que le lithium occupe les sites tétraédriques A. Avec les notations habituelles, on doit donc écrire ces deux composés $(GeCr)LiO_4$ et $(GeRh)LiO_4$.

On constate (tableau ci-dessous) un bon accord entre les facteurs de structure observés et calculés dans les répartitions indiquées :

8 Li en 8 (*a*);

8 Ge + 8 Rh en 16 (*d*).

A notre connaissance on se trouve ici, pour la première fois, en présence de deux germanates spinelles dans lesquels la totalité du germanium est sur des sites octaédriques. Le seul exemple d'une coordination 6 du germanium se rencontre dans la modification allotropique de $GeO_2$, isotype

de $TiO_2$ rutile. D'ailleurs la possibilité d'une telle répartition atomique dans les spinelles ternaires contenant du germanium a été invoquée, pour expliquer les saturations magnétiques dans les ferrogermanates (4).

TABLEAU I.

Li (GeRh) $O_4$ (radiation $\lambda K_\alpha$ cobalt).

$$R = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum F_0} = 0,09.$$

| *hkl* | $d_{obs.}$ | $d_{calc.}$ | $F_{obs.}$ | $F_{calc.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 111......... | 4,86 | 4,84 | FF | – |
| 220......... | $2,97_5$ | $2,96_5$ | 0 | 0,18 |
| 311......... | $2,53_5$ | 2,53 | 3,06 | 3,01 |
| 222......... | 2,43 | 2,42 | 3,82 | 3,56 |
| 400......... | $2,09_5$ | $2,09_5$ | 7,13 | 6,61 |
| 331......... | $1,92_5$ | $1,92_5$ | 2,13 | 2,52 |
| 422......... | 1,71 | 1,71 | 0 | 0,15 |
| 333-511......... | 1,61 | $1,61_5$ | 2,80 | 2,53 |
| 440......... | 1,48 | $1,48_5$ | 5,93 | 5,77 |
| 531......... | 1,41 | $1,41_5$ | 2,20 | 2,15 |
| 620......... | 1,32 | $1,32_5$ | 0 | 0,13 |
| 533......... | 1,27 | 1,28 | 2,17 | 2,21 |
| 622......... | 1,26 | $1,26_5$ | 3,24 | 3,34 |
| 444......... | $1,20_5$ | 1,21 | 5,39 | 4,77 |
| 551-711......... | 1,17 | $1,17_5$ | 2,14 | 1,91 |
| 642......... | 1,11 | 1,12 | 0 | 0,12 |
| 553-731......... | $1,08_5$ | 1,09 | 1,77 | 1,99 |
| 800......... | 1,04 | 1,05 | 4,11 | 4,69 |
| 733......... | $1,01_5$ | $1,02_5$ | 1,42 | 1,75 |
| 660-822......... | 0,98 | 0,99 | 0 | 0,10 |
| 555-751......... | 0,96 | $0,96_5$ | 1,82 | 1,82 |
| 662......... | $0,95_5$ | 0,96 | 3,04 | 2,68 |
| 840......... | 0,92 | 0,93 | 3,75 | 4,08 |

Les paramètres de position de l'oxygène dans les spinelles décrits ci-dessus seront précisés ultérieurement.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) H. STRUNZ et P. JACOB, *N. Jahrb. Min. Mh.*, n° 4, 1960, p. 78-79.

(2) Nous avons déjà insisté sur l'isomorphie de composés de $Cr^{3+}$ et $Rh^{3+}$ dans des oxydes ternaires. E. F. BERTAUT et J. DULAC, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, nos 1-2, 1961, p. 118-119.

(3) Nous utilisons ici les notations et méthodes d'étude des composés du type spinelle introduites par E. F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213, et 231, 1950, p. 88.

(4) A. DURIF-VARAMBON, E. F. BERTAUT et R. PAUTHENET, *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 525.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Relation entre la minéralisation plombo-zincifère et la structure régionale en Bretagne.* Note de MM. **Louis Chauris** et **Robert Moussu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un des caractères les plus intéressants du Massif armoricain, au point de vue métallogénique, est la répartition des minéralisations le long de zones calquées sur la structure « rayée » du massif. Ce mode de répartition est particulièrement frappant pour les minéralisations stannifères dont la localisation est liée à des facteurs d'ordre magmatique et structural ([1]). La présente Note envisage le problème des minéralisations plombo-zincifères pour lesquelles seuls apparaissent nettement les facteurs structuraux. La Bretagne nous en offre un très bel exemple.

De nombreux gisements plombo-zincifères sont connus le long d'une bande Ouest-Est d'une centaine de kilomètres, allant du fond de la rade de Brest (Hanvec) jusqu'aux environs de Moncontour, en passant par Le Huelgoat, Poullaouen, Carnoët, Corlay. Ils sont constitués par des filons de quartz minéralisés en blende, galène, pyrite et accessoirement chalcopyrite. Les filons sont dirigés Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est à Nord-Sud; ils sont donc approximativement perpendiculaires à la direction générale de la bande.

Tous ces gisements sont situés sur la bordure Nord du bassin de Chateaulin. L'importance géologique de cette bordure a été soulignée à plusieurs reprises par M. P. Pruvost ([2]), ([3]).

Elle correspond à la limite d'un socle émergé pendant une partie du Primaire (Domnonée) et d'une fosse où la sédimentation est demeurée à peu près ininterrompue du Cambrien au Dinantien (Fosse centrale armoricaine).

Elle coïncide avec la crête anticlinale Braspart-Huelgoat-Uzel, érigée lors de la phase bretonne, le long de laquelle des épanchements doléritiques et rhyolitiques se sont accumulés à cette époque.

Elle est localement soulignée par des failles directionnelles importantes.

Elle est jalonnée par une série de massifs granitiques à contour circonscrit (massifs du Huelgoat, de Quintin, de Moncontour).

Quant au bassin de Chateaulin, il correspond à une zone d'anomalies gravimétriques positives.

*En résumé*, cette bande Est-Ouest peut être considérée comme une zone de flexure, affectée par une fracturation profonde d'importance régionale.

La liaison entre cette zone structurale et les minéralisations plombo-zincifères ne semble pas devoir être fortuite.

Cette zone de flexure a été active à plusieurs reprises pendant l'époque primaire. On peut penser qu'elle formait encore, postérieurement au plissement hercynien, une zone métallogénique active en profondeur. La loca-

lisation des minéralisations plombo-zincifères correspondrait à l'intersection de cette zone avec des accidents transversaux tardifs. Par contre, les fractures transversales rejouant au Tertiaire ne sont pas minéralisées, la zone étant alors figée au point de vue métallogénique.

Dans le prolongement oriental du bassin de Chateaulin, on connaît d'autres gisements plombo-zincifères (Saint-Aubin-d'Aubigné, La Touche, Saint-Aubin-du-Cormier) présentant les mêmes caractéristiques. L'analyse de ce secteur a été moins poussée jusqu'à ce jour; il semble cependant que les conditions structurales d'ensemble soient comparables à celles de la zone occidentale étudiée ici.

*Conclusion.* — Les minéralisations plombo-zincifères de la bordure Nord du bassin de Chateaulin sont localisées dans une bande métallogénique particulière correspondant à une zone majeure de dislocation. Ces considérations présentent un intérêt certain pour la prospection; elles ont poussé le B. R. G. M. à entreprendre sur l'ensemble de cette zone, une prospection géochimique systématique qui a révélé l'existence de nombreuses occurences de plomb-zinc.

(1) Ce point sera développé prochainement.

(2) P. PRUVOST et D. LE MAITRE, *Bull. Serv. Carte Géol. France*, 44, n° 212, 1943, p. 81-94.

(3) P. PRUVOST, *Ann. Hébert et Haug.*, 7, 1949, p. 345-362.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris* et *Bureau de Recherches Géologiques et Minières.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Sur les inégalités de la propagation séismique des ondes de volume à longue distance.* Note de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

1. Les explosions nucléaires fournissent actuellement une occasion de développer une séismologie quantitative, où, grâce à la connaissance précise de la source, le problème de rechercher une loi de variation d'amplitude des signaux en fonction de la distance prend, pour la première fois, un sens à des distances importantes, disons au-delà de 1000 km.

La présente Note est restreinte aux ondes P. Avant les explosions nucléaires, on a pu ou l'on aurait pu exploiter une statistique sur les tremblements de terre, mise au point par Richter (*Elementary Seismology*) et qui donnerait, en angströms, $10^{-8}$ cm, le déplacement maximal de la Terre aux diverses distances en ondes P, en ramenant la magnitude de la source à celle d'une explosion nucléaire de 1 kilotonne (1 kt) :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 600 km..... | 200 Å | 1 000 km..... | 100 Å | 3 600 km..... | 15 Å (min.) |
| 800 » ..... | 90 | 2 000 » ..... | 90 | 4 200 » ..... | 30 (max.) |
| 1 000 » ..... | 45 | 2 300 » ..... | 60 | 5 000 » ..... | 20 |
| | | 2 600 » ..... | 40 | | |

Rappelons qu'aux fréquences dont il s'agit en fait, voisines de 1 c/s il faut déjà une très bonne station séismique pour que le bruit de fond de la Terre y soit inférieur à 20 Å.

L'absence de données entre 1000 et 1800 km fournies par cette statistique s'explique sans doute par un manque de qualité des arrivées P à ces distances.

2. Les explosions nucléaires enterrées Rainier (1,7 kt) Logan (5 kt) et Blanca (19 kt) ont permis à Romney de combler cette lacune, mais seulement pour une propagation vers l'Est à partir d'un site unique au Nevada.

Nous résumerons ainsi Romney :

— Jusqu'à 1000 km, confirmation de la courbe de Richter;

— A 2 500 km, distance favorisée, on reçoit aussi fort qu'à 800 km et dans cette gamme de distance, on reçoit dans l'ensemble mieux que selon Richter;

— A 2 000 km, on reçoit sensiblement moins (le tiers ou le quart de ce qu'on a à 800 km);

— A 1400 et 1800 km, on trouve des franges avantageuses où l'on reçoit environ 1/2 ou 2/3 du signal à 800 km;

— La première branche de la courbe de propagation de 150 à 1000 km est semblable à celle de Richter;

— Au-delà, vers 3 200-3 600 km on a des stations privées d'ondes P, et les signaux remontent vers 3 700-4 000 km.

A l'époque de la conférence de Genève (1958) on disposait seulement des résultats de Rainier, et la propagation que nous venons de décrire paraissait admise par tous.

3. Lors des explosions nucléaires françaises au Sahara, le premier tir de 60-70 kt a permis d'apprécier la propagation vers le Nord. Tout en confirmant Romney jusqu'à 800 km, on a constaté qu'entre 2 200-2 800 km on recevait tout au plus quatre fois moins fort qu'à 800 km. Il n'y a donc pas de loi générale, et la propagation est modulée par la géographie.

4. Recherchant une explication de ce fait, nous avons pensé que l'*inclinaison*, et plus encore la *courbure* de la couche de Mohorovicic, et plus généralement de toute couche susceptible de produire une réfraction séismique, suffisait après tout à produire des effets de cette sorte. En schématisant tout par une seule réfraction localisée à la « discontinuité » Moho, avec un rapport de vitesses de 4/3, admis par Gutenberg par exemple, des raisonnements d'optique géométrique, quoique certainement trop simples, sont suffisants pour apprécier l'ordre de grandeur de véritables focalisations ou défocalisations des rayons séismiques, qui seraient la principale cause des grandes variations à la réception.

5. Bien entendu, une *inégalité séismique d'emplacement* existe aussi, et module les amplitudes reçues si l'on écarte deux séismographes d'un kilomètre par exemple, toujours sur de bons sites granitiques, il n'est pas rare de voir les amplitudes varier de 20 % entre appareils identiques, variation qui change encore selon l'azimuth des arrivées.

Mais ce sont des variations de 400 et 500 % auxquelles nous avons à faire face, et nous avons tenu à mentionner que la *Mohographie*, ou étude de la forme de la couche Moho selon la géographie, paraissait capable de résoudre la question.

6. Dans le cas particulier du Sahara vers le Nord, la Moho serait régulière sous le site de Reggan, tandis que sous le champ du tir du Nevada, nous verrions une Moho focalisant très sérieusement vers l'Est, à 2 300 km de distance notamment.

D'après les premières indications publiées concernant le tir Gnôme du 10 novembre 1961 la propagation de Carlsbad (New Mexico) vers l'Est-Nord-Est confirmerait notre propagation « normale » Sahara-Europe, tandis que la propagation Carlsbad-Californie serait très déficitaire.

GRAVIMÉTRIE. — *Carte d'anomalies isostatiques de la Côte-d'Ivoire et des régions de Bamako et de Bobo-Dioulasso.* Note (*) de M. **Julien Rechenmann**, transmise par M. Jean Coulomb.

La carte gravimétrique de la Côte-d'Ivoire, où la majeure partie des anomalies est en relation directe avec la géologie superficielle, peut être considérée comme caractéristique des phénomènes observés sur le socle précambrien en équilibre.

Cette carte est basée sur près de 7 000 mesures faites par l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer de décembre 1958 à juillet 1959 à l'aide de deux gravimètres North American et d'un gravimètre Worden géodésique. La superficie couverte est d'environ 530 000 km$^2$ avec une densité assez bien répartie de 15 points par 1 000 km$^2$. La carte représente les courbes, tracées de 10 en 10 mgals, d'égale valeur de l'anomalie isostatique calculée dans l'hypothèse d'Airy avec une profondeur de compensation de 30 km, choisie parce que c'est celle des hypothèses classiques qui rend le mieux compte des variations observées au Sud en bordure de l'océan.

Au point de vue géologique, la majeure partie du pays est couverte de formations précambriennes qui disparaissent au Nord sous les plateaux primaires de la région de Bobo-Dioulasso. Au Sud, il existe une mince bande côtière de sédiments crétacés et tertiaires. Les formations précambriennes sont constituées principalement par des terrains granitogneissiques qui couvrent plus de la moitié de la Côte-d'Ivoire, et de schistes birrimiens. Ces formations intensément plissées présentent une direction générale Nord - Nord-Est, sauf dans la région de Man et de Toulépleu, à l'Ouest, où leur orientation varie progressivement entre l'Est et le Nord.

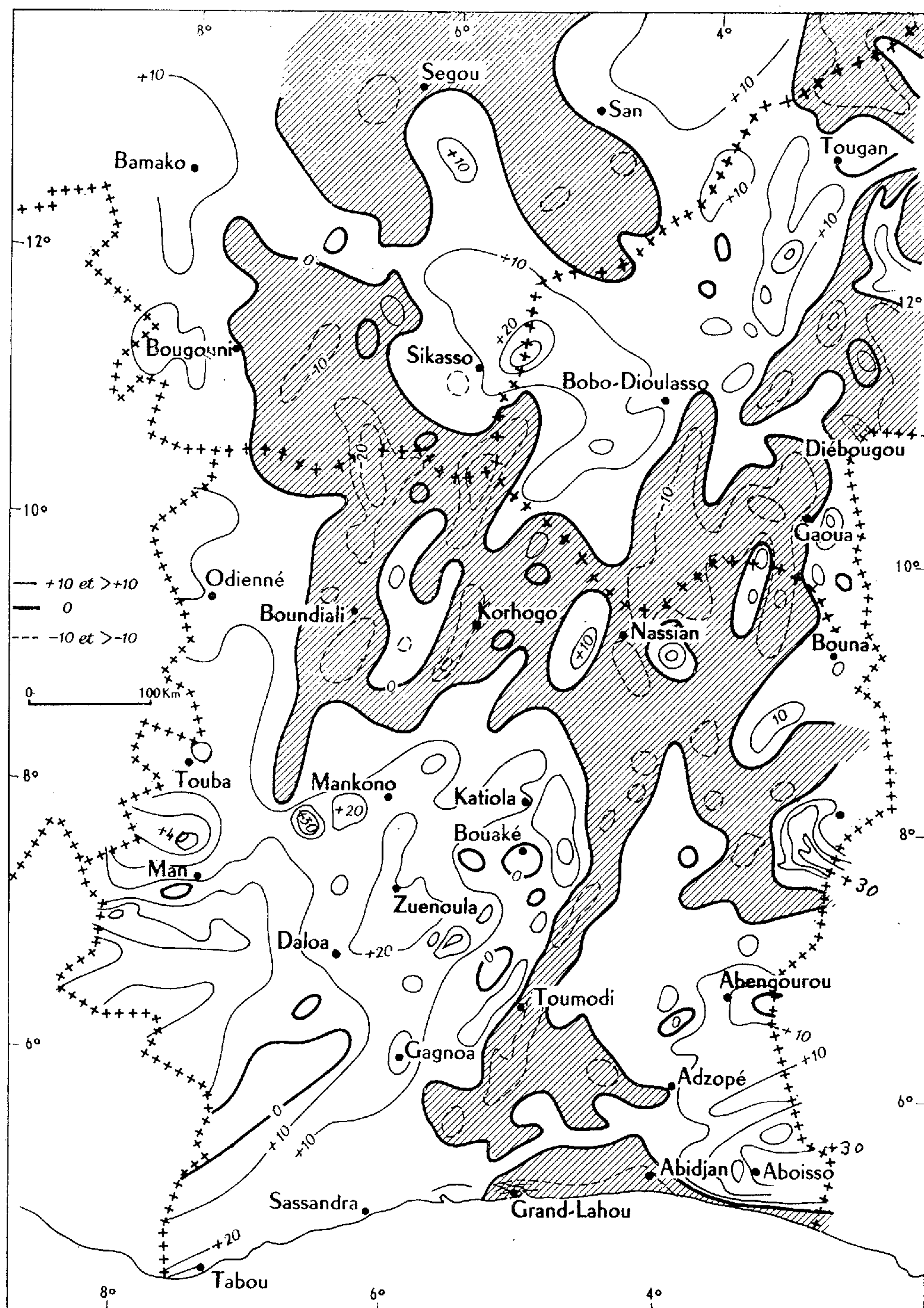
L'intérêt essentiel de cette carte réside dans le fait qu'elle peut être considérée comme caractéristique du socle granitique et métamorphique de l'Afrique Occidentale; elle est éloignée des grands accidents tectoniques du précambrien, dont le plus proche est le plissement atacorien, 300 km à l'Est de la zone étudiée. La plus grande anomalie positive, au Sud-Ouest de la carte, indique un excédent de masse de $2.10^{13}$ t, alors que des anomalies correspondant à des masses trois ou quatre fois plus fortes se rencontrent dans toutes les autres régions d'Afrique Occidentale.

L'étroite correspondance des anomalies gravimétriques locales et de la géologie superficielle permet une interprétation vraisemblable des variations de pesanteur observées; les plus typiques des anomalies rencontrées sont :

— une augmentation de l'ordre de 10 mgals avec un gradient de l'ordre de 2 mgals par kilomètre au contact granite-schiste birrimien, qu'il s'agisse d'une bande de terrain de plusieurs centaines de kilomètres comme celle de l'azimut N 20° E passant par Bouaké, ou d'intrusions granitiques dans

les schistes comme celles qu'on trouve en grand nombre entre Toumodi et Aboisso;

— une augmentation de pesanteur de l'ordre de 20 mgals avec un gradient atteignant 5 mgals par kilomètre, au contact granite-roche verte, ce qu'on rencontre surtout entre Diébougou et Gaoua au Nord de la carte.



La région de Man et Touba mise à part, la majeure partie des anomalies rencontrées s'expliquent par ces contacts géologiques. Ceci peut donc servir de base pour l'interprétation des cartes gravimétriques des autres régions d'Afrique Occidentale où se superposent, aux anomalies du socle métamorphique et granitique en équilibre, l'influence des anomalies régionales liées aux bassins sédimentaires ou aux grands accidents tectoniques, et celle des intrusions et fractures postérieures.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

*(Centre de Géophysique de M'Bour, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer.)*

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur une corrélation entre les sifflements radioélectriques et l'activité solaire.* Note (*) de M. **Atsushi Kimpara**, transmise par M. Jean Coulomb.

Aux basses latitudes géomagnétiques, le nombre des sifflements varie en raison inverse de l'activité solaire, probablement par suite de l'absorption des ondes longues dans l'ionosphère.

En analysant les observations faites au Japon à Toyokawa (coordonnées géomagnétiques : + 24°,5; 203°,5), et à Wakkanai (coordonnées géomagnétiques : + 35°,3; 206°,0) dans le cadre de l'A. G. I. pendant quatre ans depuis le 1^er^ juillet 1957, nous avons trouvé une tendance remarquable de l'occurrence des sifflements chaque année à augmenter avec la décroissance de l'activité solaire, comme on le voit sur le diagramme ci-contre.

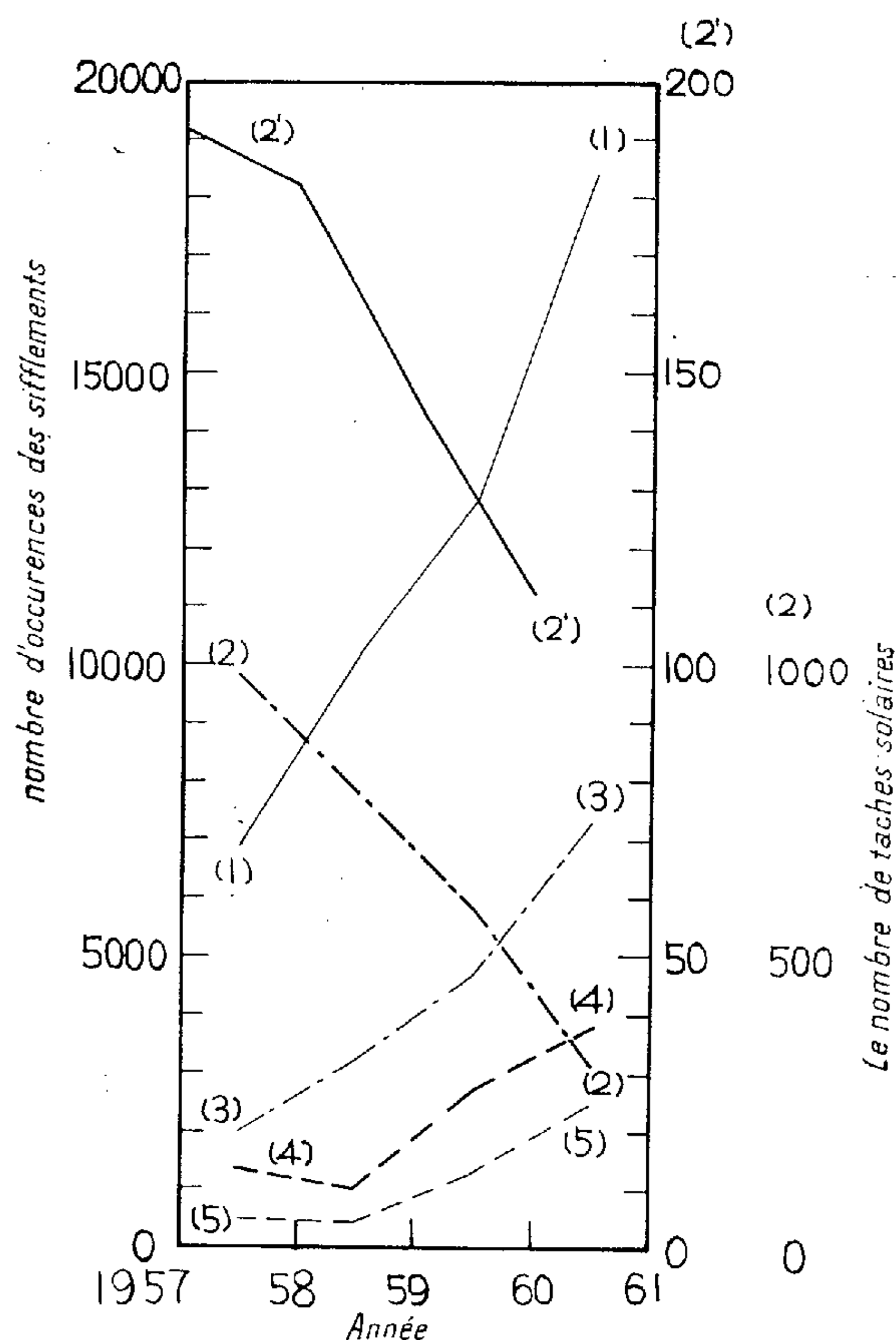



Fig. 1. — Corrélation entre l'occurrence des sifflements et l'activité solaire.

La courbe (1) représente le nombre total d'occurrences des sifflements à Wakkanai pendant cinq mois de novembre à mars, (2) le total des moyennes mensuelles du nombre de taches solaires pendant cette période, (2') le

nombre moyen de taches solaires pour chaque année, (3) le nombre maximal d'occurrences des sifflements pendant un mois d'hiver à Wakkanai; (4) et (5) sont respectivement les mêmes courbes que (1) et (3) mais pour Toyokawa. Comme nous l'avons déjà rapporté par ailleurs ([1]), ([2]), on observe très souvent des sifflements au Japon en hiver et peu en été. Pour éviter les erreurs introduites par les nombres faibles d'occurrences correspondant à cette période, nous n'avons considéré que la période hivernale.

Le tableau donne le coefficient de corrélation entre (2) et (1), (2) et (3), (2) et (4) et (2) et (5) et confirme que l'occurrence des sifflements aux basses latitudes géométriques varie en corrélation inverse avec l'activité solaire.

| Entre | Coefficient de corrélation. | Station. |
|---|---|---|
| (2) et (1) .................. | −99,4% | Wakkanai |
| (2) et (3) .................. | −98,1 » | » |
| (2) et (4) .................. | −91,6 » | Toyokawa |
| (2) et (5) .................. | −94,2 » | » |

Austin ([3]) a mesuré l'intensité des atmosphériques pendant deux ans, de 1924 à 1926, et trouvé qu'elle varie en sens inverse de l'activité solaire. Helliwell ([4]) a rapporté récemment qu'on observe plus souvent le souffle et le chœur de l'aube lors des périodes où l'intensité du bruit atmosphérique est faible. Par conséquent, nous pouvons probablement conclure que l'occurrence des atmosphériques, ainsi que celle des sifflements est liée au moins en partie à l'absorption des ondes longues dans l'ionosphère causée par l'activité solaire.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) A. Kimpara, *Rep. Ionosphere Space Res. Japan*, 14, 1960, p. 160.

([2]) A. Kimpara, *Proc. Res. Inst. Atmospherics*, Nagoya University, 7, 1960, p. 40.

([3]) L. W. Austin, *Proc. I. T. E.*, 15, 1927, p. 825.

([4]) R. A. Helliwell, *J. Res. N. B. S.*, 64 D, 1960, p. 642.

*(Institut de Recherche sur les Atmosphériques, Université de Nagoya, Toyokawa, Japon.)*

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Calycanthacées. Développement de l'embryon chez le* Chimonanthus fragrans *Lindl.* Note (*) de

M^lle **Ly Thi Ba**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon du *Chimonanthus fragrans* entre dans la famille embryogénique du *Senecio vulgaris* où il se rattache à un proarchétype. Il présente aussi des caractères primitifs que confirme le retard apporté dans l'individualisation des étages et des régions fondamentales du corps du proembryon.

C'est des Magnoliacées, sauf de rares exceptions, que les Calycanthacées ont été le plus souvent rapprochées. Ainsi, elles font partie des Dialycarpiques de Bentham et Hooker ([1]), des Ranales de A. Engler ([2]), des Polycarpiques de R. Wettstein ([3]). On peut reconnaître aux Calycanthacées et surtout au genre *Calycanthus* des caractères très archaïques, tant floraux qu'anatomiques. Cependant, pour R. Lemesle ([4]), elles dériveraient parallèlement aux Crossomatacées, des Péoniacées provenant elles-mêmes des Magnoliacées. En effet : « Malgré le type acyclique très prononcé de la fleur du *Calycanthus* et la présence de trachéides aréolées à ouvertures circulaires dans le xylème de ce genre », elles réalisent « un certain degré de perfectionnement par les graines exalbuminées, les feuilles opposées, les vaisseaux ligneux à perforations toujours simples et le prosenchyme constitué surtout de fibres libriformes ».

Jamais l'embryogénie d'une Ranale arborescente n'a été étudiée jusqu'ici. Il est intéressant de l'entreprendre sur une famille qui, malgré tout, a conservé des caractères primitifs pour qu'on puisse espérer retrouver dans ses formes embryonnaires la figuration de celles qui ont caractérisé les Angiospermes les plus anciennes.

A l'embryon bicellulaire (*fig.* 1) fait suite une tétrade de la série $A_1$ avec cloisonnement vertical en *ca*, longitudinal également, mais plus ou moins oblique en *cb* (*fig.* 2 et 3). Les quadrants sont disposés côte à côte, sur un même plan horizontal (*fig.* 4 à 10). Il existe parfois un seul étage de blastomères homologues d'octants comme dans le type *Senecio* (*fig.* 12), mais le plus souvent, quelques quadrants au moins se divisent à l'aide de parois transversales (*fig.* 11 et 13 *à droite*), ou périclines (*fig.* 13 *à gauche* et 14). Dans ce dernier cas, il ne se différencie pas d'octants véritables et tout se passe comme chez les Joncacées ([5]), les Cypéracées ([6]) et les Épacridacées ([7]). En *cb*, les cloisonnements sont plus fréquents qu'au niveau de *ca*. La première cloison longitudinale, mais plus ou moins oblique (*fig.* 2 et 3) sépare deux cellules *m* et *ci*. Quand elle est très oblique, c'est dans *ci* seulement que se produit tout d'abord une division avec production de deux segments superposés, *n* et *n'* (*fig.* 3 et 7). Lorsque *m* et *ci* sont sensiblement parallèles, ils se cloisonnent presque

toujours longitudinalement (*fig.* 4 et 5), puis les cellules filles se divisent transversalement (*fig.* 8 et 10). Les deux étages qui apparaissent ainsi après un premier cloisonnement *longitudinal* de *ci* (*fig.* 4 et 5) sont comparables aux deux étages formés après le premier cloisonnement *transversal* de *ci* (*fig.* 3) et peuvent être désignées par les mêmes lettres.

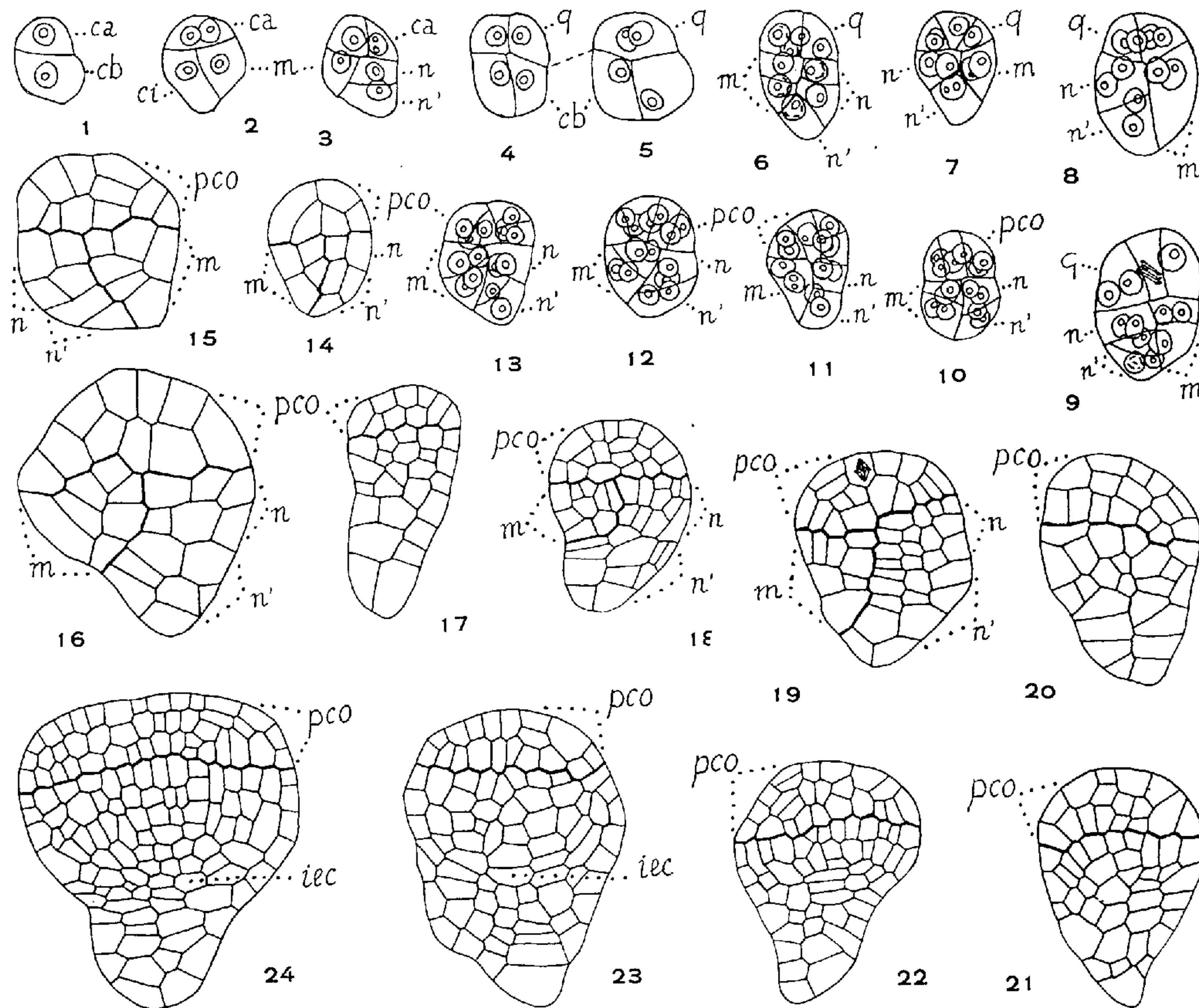



Fig. 1 à 24. — *Chimonanthus fragrans* Lindl. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules filles de *cb*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *q*, quadrants; *de*, dermatogène; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire. Les figures 4 et 5 représentent les deux coupes voisines d'un même proembryon. (G × 326 pour les figures 1 à 16; × 210 pour les figures 17 à 24.)

En tout cas, le proembryon apparaît à l'époque de la formation des octants, divisé en trois étages fondamentaux qu'il est difficile de bien délimiter dans tous les cas (*fig.* 17, 20, 21 et 22). L'étage supérieur correspond à *ca*; les étages intermédiaire et inférieur sont d'origine mixte, et formés, en proportion variable, des cellules filles de *m* et *ci*. L'étage supérieur fournit la partie cotylée *sensu lato*. Il semble bien que ce soit uniquement l'étage intermédiaire, provenant de *m* et de *n*, qui soit à l'origine de l'hypocotyle. Les initiales de l'écorce et le primordium de la coiffe sont formés à partir de l'étage inférieur engendré par *n'*.

Le développement de l'embryon, chez le *Chimonanthus fragrans*, se rattache à un proarchétype qui trouve place dans la famille embryogénique du *Senecio vulgaris* L. ([8]). En outre, par sa tétrade en $A_1$, par ses cloisonnements obliques, par les processus de formation et les destinées des éléments produits par *cb*, le *Chimonanthus fragrans* offre les plus étroites analogies avec, soit certaines Labiées, par exemple les *Lamium* ([9]), soit certaines Boragacées, telles que le *Lycopsis arvensis* ([10]) et d'autres espèces de différentes familles, qui ont déjà été rapportées à l'archétype du *Senecio*. Il y a là des caractères primitifs, appartenant à des types ancestraux, desquels seraient dérivées des plantes aujourd'hui largement séparées par leurs caractères morphologiques.

(*) Séance du 5 février 1962.

([1]) G. BENTHAM et J. D. KOOKER, *Genera plantarum*, 1, Londres, 1862-1867, p. 15.

([2]) A. ENGLER, *Syllabus der Pflanzenfamilien*, Berlin, 1903, p. 126.

([3]) R. WETTSTEIN, *Handbuch der systematischen Botanik*, Leipzig, 1911, p. 551.

([4]) R. LEMESLE, *Phytomorphology*, 5, 1955, p. 11-45.

([5]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 705; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 80, 1933, p. 51-69.

([6]) J.-L. GUIGNARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2125.

([7]) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1000.

([8]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 254; *La Cinématique de la vie*, Flammarion, Paris, 1954, p. 63.

([9]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 725; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 68, 1921, p. 454.

([10]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 640; R. SOUÈGES et P. CRÉTÉ, *Année biol.*, 28, 1952, p. 9.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Alcaloïdes stéroïdes. Structure de la latifoline, nouvel alcaloïde retiré des écorces de* Funtumia latifolia *Stapf.* Note (*) de

MM. **Maurice-Marie Janot**, **Qui Khuong-Huu** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

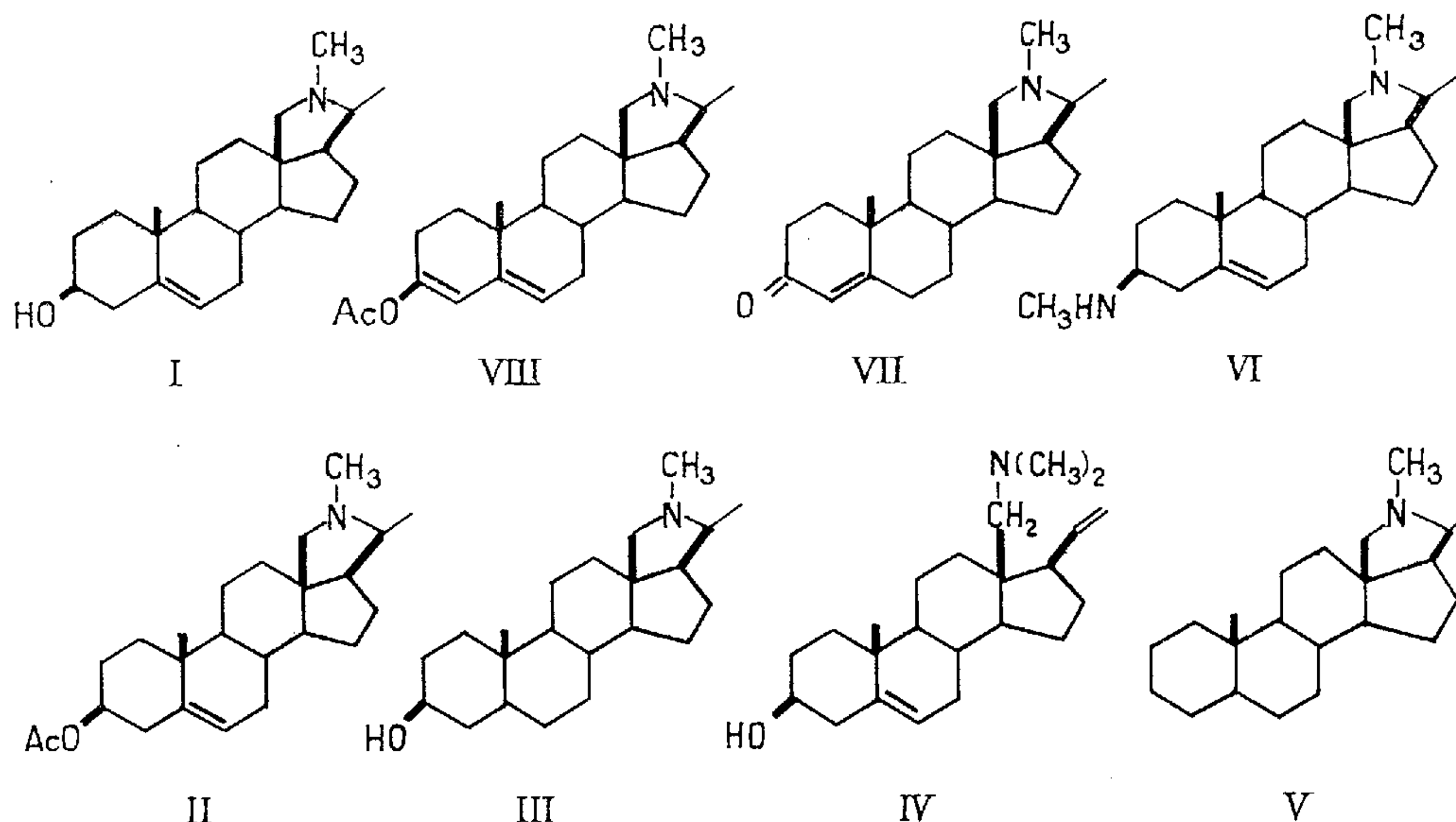
La latifoline, (I), a été retirée, en petites quantités (0,03 %), des écorces de *Funtumia latifolia.* Sa structure est celle du conanène-5 ol-3β, et est confirmée, par synthèse partielle, à partir de la conessine.

Les feuilles de *Funtumia latifolia* Stapf, Apocynacée originaire d'Afrique Occidentale, sont particulièrement riches en alcaloïdes totaux (3,5 %) dont 1,6 % de funtumine et 0,4 % de funtumidine ([1]). Les écorces ne renferment que de faibles teneurs en alcaloïdes (0,45 à 0,8 %). Par chromatographie sur alumine, il a été possible de séparer de ces derniers deux bases cristallisées ([2]) : la *funtumafrine* ou diméthylamino-20α pregnane-5α one-3, précédemment isolée des feuilles de *Funtumia africana* (Benth.) Stapf ([3]) et la *latifoline.* L'établissement de la structure de celle-ci fait l'objet de la présente Note.

La latifoline, (I), F 129°, $[\alpha]_D - 4°$ ($CHCl_3$, $c = 0,8$) existe, en faible quantité (0,03 %) dans les écorces de *F. latifolia*, originaire de la Côte d'Ivoire. Elle cristallise de l'acétone et répond à la formule brute $C_{22}H_{35}ON$, calculé %, C 80,19; H 10,71; N 4,25; trouvé %, C 79,89; H 10,78; N 4,28. Elle possède un groupe N—$CH_3$, calculé %, $CH_3$ 4,56; trouvé %, 4,12. L'acétylation conduit à une *o*-acétyllatifoline, (II), F 160°, $[\alpha]_D - 15°$ ($CHCl_3$, $c = 1,2$); pour $C_{24}H_{37}O_2N$, calculé %, C 77,58; H 10,04; N 3,77; trouvé %, C 77,87; H 10,03; N 3,83. L'hydrogénation catalytique, en solution acétique, et en présence de catalyseur au platine Adams, conduit à une dihydrolatifoline, (III), F 170°, $[\alpha]_D + 54°$ ($CHCl_3$, $c = 1,6$), pour $C_{22}H_{37}ON$, calculé %, C 79,70; H 11,25; N 4,23; trouvé %, C 79,92; H 11,22; N 4,36. La dégradation de la latifoline, par la méthode d'Hofmann, conduit à un produit azoté basique, (IV), possédant une chaîne vinyle (spectre infrarouge); bandes à 1 640 et 909 $cm^{-1}$), F 142°, $[\alpha]_D - 39°$ ($CHCl_3$, $c = 0,5$); pour $C_{23}H_{37}ON$, calculé %, C 80,41; H 10,86; N 4,08; trouvé %, C 80,21; H 10,68; N 4,33. Ce dérivé ,(IV), ne peut être dégradé plus avant, par une nouvelle réaction d'Hofmann, ce qui peut faire supposer que la latifoline est un dérivé de la conanine, (V) ([4]), représentant le squelette commun aux alcaloïdes du groupe de la conessine.

La structure de la latifoline, (I), a été démontrée par synthèse partielle à partir de la conessine. L'isoconessimine, (VI), peut être préparée par application de la méthode de von Braun à la conessine, selon la technique

de Siddiqui ([5]). La dégradation de l'isoconessimine, par la méthode de Ruschig, conduit à la conanène-4 one-3, (VII), déjà décrite par Johnson ([6]). L'acétate d'énol, (VIII), a été obtenu à partir de la conanénone, (VII), puis réduit par le borohydrure de sodium, dans les conditions décrites par Belleau et Gallagher ([7]). Après purification, le conanène-5 ol-3β, (I), est identique à la latifoline.




Le conanène-5 ol-3β avait déjà été préparé par Pappo ([8]), ([9]), puis par Hora et Černý ([10]), à partir de la conessine, par l'intermédiaire de la céto-6 dihydroconessine.

Les constantes physiques de la latifoline et de ses dérivés sont pratiquement identiques à celles du conanène-5 ol-3β, décrites antérieurement. On remarque, cependant, une différence notable entre le point de fusion indiqué par Hora et Černý ([10]) et celui de la latifoline naturelle. Les spectres infrarouge du dérivé préparé par ces derniers auteurs et de la latifoline ont été exécutés à l'Institut de Chimie de Prague. Ces deux spectres sont superposables. Il existe donc deux points de fusion pour le conanène-5 ol-3β, F 162-165° (cristallisé de l'acétonitrile) et F 129° (cristallisé de l'acétone).

La latifoline est le dérivé de la conanine, le plus simple, isolé jusqu'à présent; elle constitue un intermédiaire entre les alcaloïdes dérivés du prégnane-5α, du prégnène-5 et ceux dérivés de la conanine, dont la conessine est le plus important (II).

(*) Séance du 5 février 1962.

([1]) M.-M. Janot, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3076.

([2]) Q. Khuong-Huu, *Thèse Doct. ès sciences*, Paris, 1960.

([3]) M.-M. Janot, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2445.

([4]) R. D. Haworth et M. Michael, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4973.

(5) S. SIDDIQUI et R. H. SIDDIQUI, *J. Ind. Chem. Soc.*, 2, 1934, p. 787.
(6) W. S. JOHNSON, V. J. BAUER et R. W. FRANCK, *Tetrahedron Letters*, 2, 1961, p. 72.
(7) B. BELLEAU et T. F. GALLAGHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4458.
(8) R. PAPPO, U. S. Patent nº 2.913.455, 17 novembre 1959.
(9) I. LAOS et R. PAPPO, U. S. Patent nº 2.933.511, 19 avril 1960.
(10) J. HORA et V. ČERNÝ, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 26, 1961, p. 2217.
(11) R. GOUTAREL, *Tetrahedron*, 14, 1961, p. 126.

*(C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)*

ENTOMOLOGIE. — *Sur le polymorphisme alaire chez le Psoque* Psyllipsocus Ramburi *S. L.* (*Insecte Psocoptère*) *et ses relations avec l'effet de groupe.* Note (*) de Mme **Gisèle Hamard-Rose**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Chez *Psyllipsocus Ramburi*, existe un polymorphisme alaire déjà noté par Badonnel sur trois formes possibles. Il convient de distinguer, après étude biométrique, au moins six types différents d'ailés, dont le déterminisme est en relation avec l'effet de groupe, divers facteurs externes et internes.

Le polymorphisme alaire chez *Psyllipsocus Ramburi*, déjà connu dans la nature, a d'abord été étudié expérimentalement par Badonnel [1948 (1), 1949 (2), 1959 (3)] qui a montré qu'il était sous la dépendance de l'effet de groupe [Grassé, 1946 (4)].

Nous avons repris le problème et, sur des élevages suivis depuis plus de deux ans, effectué une étude biométrique, ayant pour base les longueurs extrêmes des ailes antérieures.

Il s'avère que les trois types définis par Badonnel (Microptères, Brachyptères et Macroptères), sont insuffisants pour définir le polymorphisme extrêmement étendu chez cette espèce. Nous définissons dans nos élevages six types d'adultes :

— *Squamiptères* 0,15 à 0,30 mm; les moignons alaires sont rudimentaires mais visibles;

— *Microptères* : 0,35 à 0,65 mm; les moignons alaires atteignent ou dépassent à peine le deuxième anneau abdominal, le thorax étant extrêmement réduit;

— *Brachyptères* : 0,80 à 1,50 mm; les ailes antérieures s'étendent sur l'abdomen et peuvent dépasser légèrement l'apex abdominal;

— *Subrachyptères* : 1,55 à 1,75 mm; les ailes antérieures dépassent légèrement l'apex abdominal;

— *Mésoptères* : 2 à 2,30 mm; les ailes antérieures dépassent largement l'apex abdominal, mais la nervation est variable et diffère de celle des Microptères;

— *Macroptères* : 2,30 à 2,80 mm; les ailes antérieures dépassent largement l'apex abdominal.

Nous notons, en outre, une corrélation entre la réduction alaire de l'aile antérieure et celle de l'aile postérieure. Cependant, dans quelques cas, nous constatons que la longueur des ailes postérieures est plus grande que celle des ailes antérieures.

L'étude détaillée de la nervation fait apparaître une grande variabilité à l'intérieur de chacun de ces types, mais aussi chez un même insecte. Une comparaison de la nervation du Squamiptère et du Macroptère montre

la réduction ([5]) de la partie apicale de l'aile et la suppression du champ anal.

Des élevages effectués à des températures différentes, sur des groupements variés de larves, précisent les relations de ce polymorphisme alaire avec l'effet des facteurs externes (la température,...) et avec l'effet de groupe : plus la température est basse et plus le nombre de larves groupées est important, plus les formes à ailes développées apparaissent. La forme macroptère n'est apparue qu'une seule fois (20°C et à partir de dix larves groupées). Les adultes obtenus à partir de sept larves n'ont jamais été tous identiques : les diverses formes apparaissent.

L'effet de groupe intervient puisqu'au-dessous de sept larves nous obtenons *toujours* des insectes squamiptères à très petits moignons alaires.

Nos résultats diffèrent donc des premiers travaux de Badonnel où des larves groupées par 4 fournissaient uniquement des macroptères, mais ils sont en concordance avec ses travaux actuels (Badonnel, *in litteris*).

Des facteurs génétiques interviendraient certainement puisque, dans les mêmes conditions d'expérience, certaines souches donnent des macroptères tandis que d'autres souches donnent des formes moins developpées.

Nous pensons actuellement plus à l'intervention d'un complexe de facteurs, plutôt qu'à un seul facteur et, avec Badonnel, au déterminisme d'un complexe neuro-endocrinien agissant sur les potentialités génétiques susceptibles de donner toutes les formes d'ailés.

(*) Séance du 5 février 1962.

([1]) A. Badonnel, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 73, 1948, p. 80-83.

([2]) A. Badonnel, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1517.

([3]) A. Badonnel, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 91-98.

([4]) P.-P. Grassé, *Experientia*, 2, 1949, p. 1-16.

([5]) Réduction : terme utilisé pour la commodité de l'exposé, sans aucune idée d'évolution.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

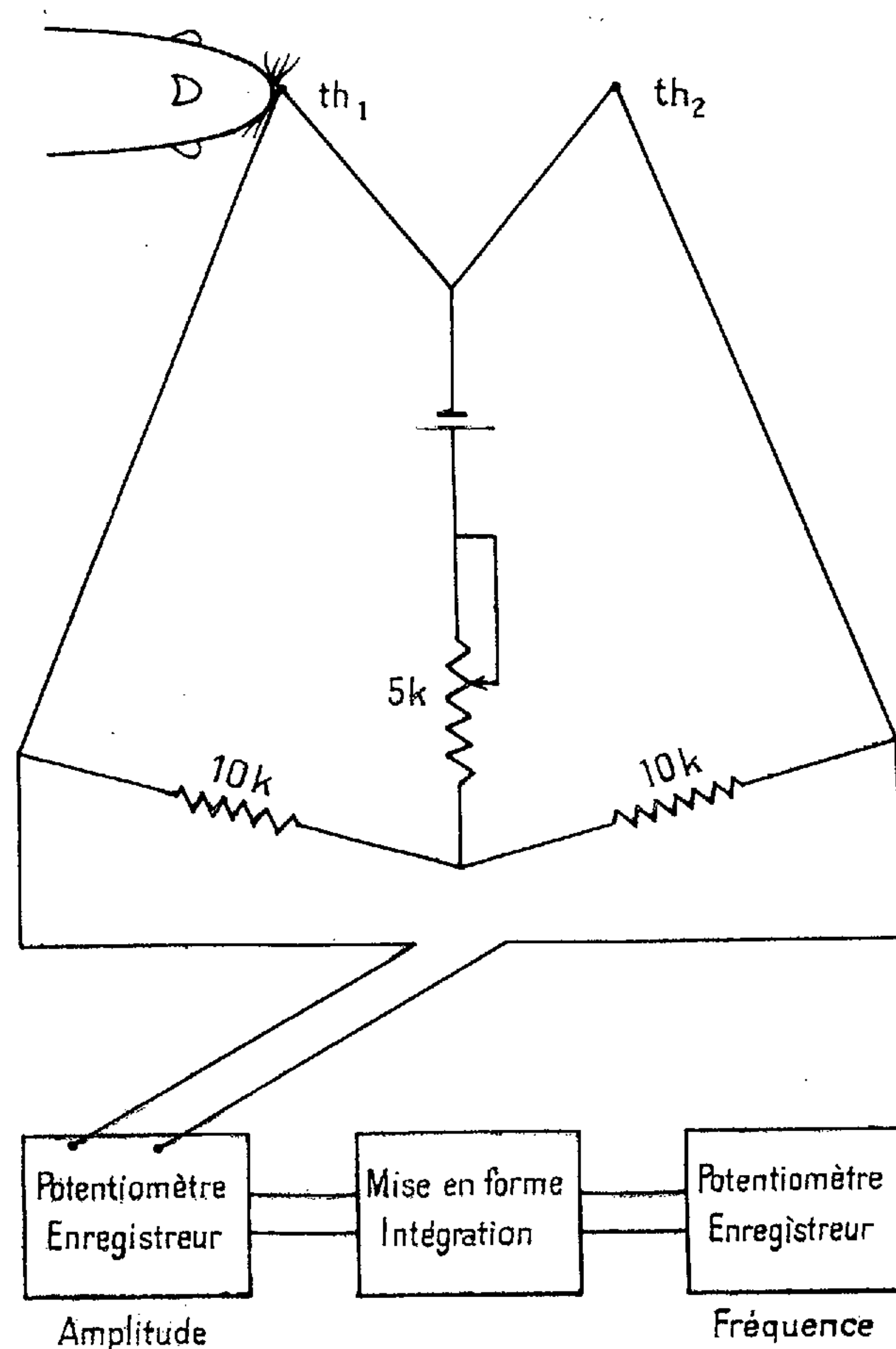
PHYSIOLOGIE. — *Contrôle des paramètres respiratoires d'un animal vivant à partir des variations de température de l'air courant.* Note (*) de M. **Jacques Lafuma**, présentée par M. Robert Courrier.

La mesure des paramètres respiratoires d'un animal vivant est basée sur la différence de température entre l'air inhalé et l'air exhalé. Le détecteur dont le volume est inférieur au millimètre cube ne modifie ni la cinétique respiratoire, ni la composition de l'aérosol inhalé.

Les recherches sur les mécanismes de la contamination radioactive par voie pulmonaire ont rendu nécessaire la mesure chez l'animal vivant de l'amplitude et de la fréquence respiratoires.

L'appareillage de mesure ne doit pas entraîner une gêne mécanique pour l'animal, ni présenter dans le courant respiratoire une surface importante pouvant modifier la composition de l'aérosol contaminant.

Le dispositif expérimental utilisé est basé sur le changement de température de l'air au cours de la ventilation pulmonaire.



La fréquence des alternances de température correspond directement au rythme respiratoire. La durée et l'intensité de ces alternances sont fonction de l'amplitude respiratoire.

Le détecteur, placé à la sortie des voies aériennes supérieures, est une thermistance dont le volume est inférieur au millimètre cube et dont l'inertie thermique est faible par rapport à la durée du phénomène.

Alimentée par une pile de 1,5 V la thermistance est montée dans un pont de Wheatstone destiné à corriger éventuellement les variations de température ambiante.

Un potentiomètre enregistre l'amplitude des alternances. L'inversion du sens du courant, en sortie de l'amplificateur du potentiomètre enregistreur transformée en une impulsion.

Les impulsions sont intégrées et la fréquence moyenne est enregistrée sur un second potentiomètre.

Le dispositif est étalonné par volumétrie. Il permet de connaître à chaque instant les paramètres respiratoires d'un animal lors d'une contamination pulmonaire. Il peut également servir à toute autre fin d'expérimentation physiologique.

(*) Séance du 18 décembre 1961.

*(Département de la Protection sanitaire, Commissariat à l'Énergie Atomique.)*

BIOLOGIE MARINE. — *Sur le cycle annuel de l'Oursin* Arbacia lixula (*L.*). Note (*) de Mme **Lucienne Fenaux**, présentée par M. Louis Fage.

Les larves de l'Oursin *Arbacia lixula* (L.) apparaissent en surface dans le plancton de Villefranche-sur-Mer pendant une période allant de la mi-juin à la fin de novembre, au moment où la température de l'eau de mer est égale ou supérieure à 20°C.

Depuis deux ans, nous avons pratiqué des pêches planctoniques, par 5 m de profondeur, à l'entrée Sud-Est de la rade de Villefranche-sur-Mer, en vue d'une étude systématique et écologique des larves d'Echinodermes.

En comparant les résultats des pêches de ces deux années, nous avons observé que les larves de l'oursin *Arbacia lixula* (L.) n'étaient présentes que durant une période bien déterminée allant de la mi-juin à la fin de novembre (*voir* le graphique). Or des observations faites à Naples par Lo Bianco ([1]), indiquent que ces oursins sont mûrs toute l'année. A Villefranche-sur-Mer, les observations sur l'état de maturité sexuelle chez *Arbacia lixula* (L.) sont peu nombreuses, mais nous avons pu constater que cet oursin pouvait donner de bonnes fécondations artificielles pendant une période s'étendant de mars à juillet.

Il semble que l'émission des produits sexuels chez les individus mûrs et la fécondation soient sous la dépendance de certains facteurs parmi lesquels la température a retenu spécialement notre attention.

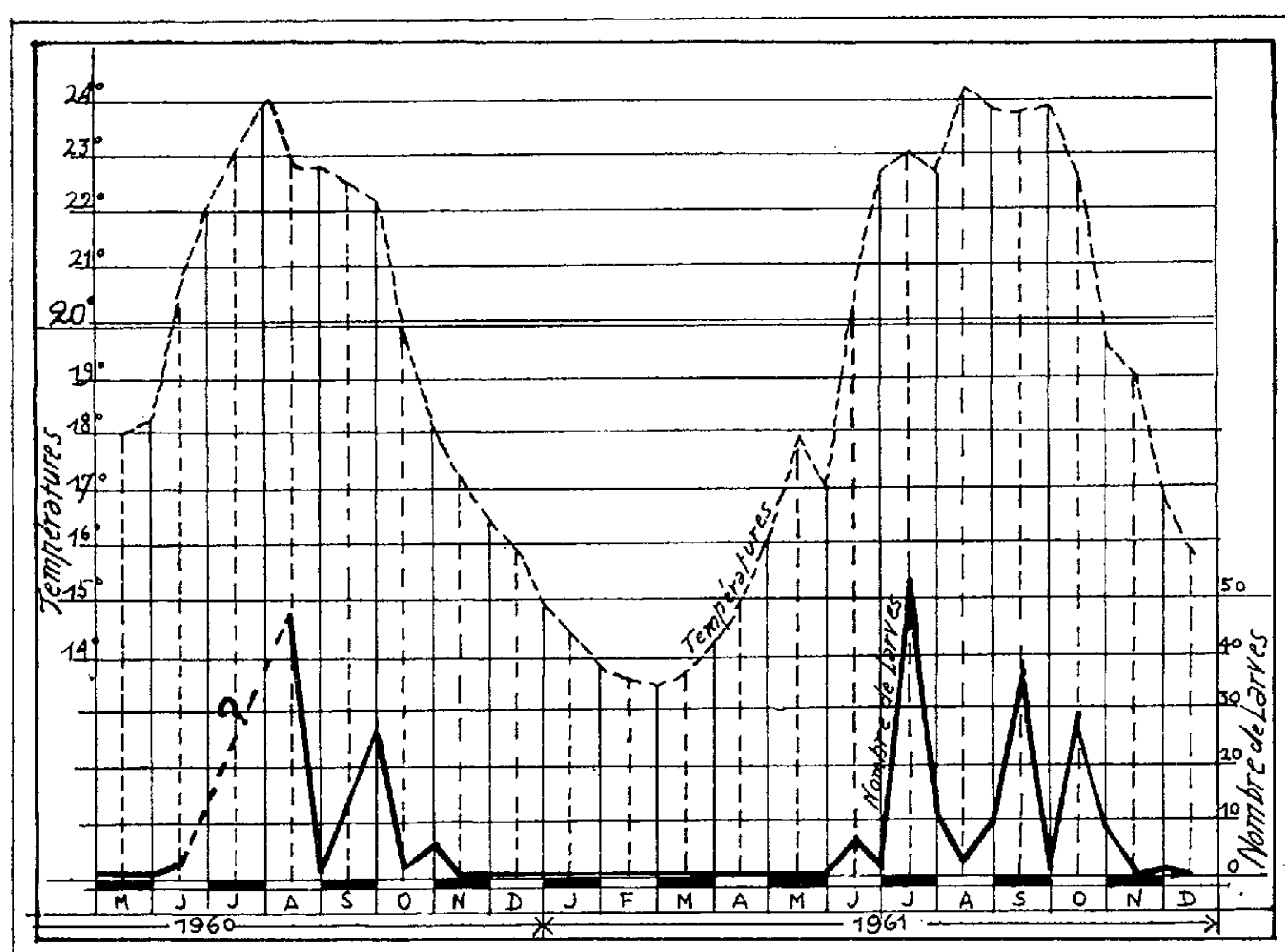
*Conditions de pêches et méthodes.* — Nous avons traîné un filet, par 5 m de profondeur, d'une part à l'entrée de la rade de Villefranche-sur-Mer : de la pointe Cro de Nao à celle de la Cuisse, c'est-à-dire dans une zone située en face du sémaphore de la presqu'île de Cap-Ferrat; d'autre part, au-dessus d'un herbier de Posidonies situé devant la Station zoologique de Villefranche-sur-Mer. Les pêches effectuées au-dessus de l'herbier, n'ont été pratiquées qu'à partir d'avril 1961, tandis que celles du sémaphore ont été faites pendant les deux années 1960 et 1961, sauf pendant le mois de juillet 1960.

Le volume de plancton recueilli et sédimenté ne présentant pas de grandes variations d'une pêche à l'autre, sauf dans le cas de développement important de Diatomées ou de Salpidés, nous pouvons admettre que le filet a travaillé de la même manière au cours des différentes pêches.

Les larves étudiées passent par un premier stade ne comportant que quatre bras : une paire antéro-latérale et une paire post-orale (L. Pressoir, 1959 ([2])]; puis par un deuxième stade à six bras, car une nouvelle paire de bras postéro-latérale se développe. Dans les cultures de *Arbacia lixula* (L.) provenant de fécondations artificielles, il faut attendre 48 h après la fécondation pour avoir le stade à quatre bras, et une dizaine de jours, lorsque les larves sont nourries, pour passer au stade

à six bras. Ceci pour des cultures élevées à une température de 23°C. A partir de la mi-juin, la température de l'eau de mer est supérieure à 20°C, on peut considérer que les plutéus à quatre bras sont âgés de deux jours au minimum et de 10 jours au maximum. Ce sont les seuls que nous ayons comptés.

Nous avons représenté les moyennes bi-mensuelles des températures de l'eau de mer relevées au moment des pêches et celles du nombre des plutéus à quatre bras récoltés par pêche. Nous avons pratiqué du mois de mai 1960 au mois de novembre 1961, 150 pêches, soit une moyenne de huit pêches par mois.




*Cycle annuel.* — En 1960, pour les pêches effectuées devant le sémaphore, nous ne trouvons pas de larves du mois de janvier au mois de mai. Vers la mi-juin, apparaissent les premiers stades larvaires. Ils sont peu nombreux. Nous n'avons pas pratiqué de pêche au cours du mois de juillet, mais en août, nous retrouvons ces plutéus en grande abondance. Ils sont encore nombreux au mois de septembre. En octobre, ces larves deviennent moins abondantes et finissent par disparaître complètement pendant la deuxième quinzaine du mois de novembre. Nous ne trouverons pas une seule larve au mois de décembre.

En 1961, le même phénomène se reproduit : pas de larves pendant les mois de janvier, février, mars, avril, mai; mais, vers la mi-juin, nous commençons à trouver les plutéus à quatre bras. Le nombre des larves va en augmentant au mois de juillet. Au mois d'août les quantités de plutéus recueillies sont faibles. Nous pouvons supposer que les gonades, après avoir émis leurs produits sexuels, se regarnissent et expulsent de

nouveau les produits une fois qu'ils sont mûrs. En septembre et octobre nous trouvons deux maximums d'assez forte amplitude qui coïncident avec l'agitation de la mer.

Nous retrouvons les mêmes phénomènes pour les pêches effectuées au-dessus de l'herbier de Posidonies.

Les larves apparaissent à la mi-juin au cours des deux années 1960 et 1961. Si nous étudions la courbe de température de l'eau de mer, nous remarquons que, au cours de ces deux années, la température de l'eau de mer, inférieure à 20°C au cours de la première quinzaine de juin, s'élève au cours de la deuxième quinzaine (date d'apparition des larves) et devient égale puis supérieure à 20°C. Au cours des mois de juillet, août, septembre et pendant une bonne partie du mois d'octobre 1961, cette température restera toujours supérieure à 20°C. A la fin des mois d'octobre 1960 et 1961, nous constatons que les larves à quatre bras se retrouvent dans le plancton en dépit du fait que la température de l'eau de mer soit inférieure à 20°C. Nous avons constaté dans des élevages de plutéus provenant de fécondations artificielles que le temps nécessaire pour passer du stade à quatre bras au stade à six bras est d'une dizaine de jours dans les conditions suivantes : température égale ou supérieure à 20°C et larves nourries. Mais ce temps peut devenir beaucoup plus long lorsque les conditions deviennent défavorables, par exemple lorsque la température d'élevage est plus froide. Nous pouvons supposer que les larves à quatre bras retrouvées dans le plancton de la fin du mois d'octobre sont des larves déjà émises avant l'abaissement de la température au-dessous de 20°C et qui mettent un temps plus long pour passer au stade à six bras.

*Conclusion.* — Nous avons noté en 1960 et en 1961, l'apparition de larves de *A. lixula* L à partir de la mi-juin, au moment où la température de l'eau de mer est supérieure à 20°C. Ces larves se retrouvent dans le plancton tant que la température de l'eau de mer reste supérieure à 20°C.

(*) Séance du 5 janvier 1962.

(1) S. Lo Bianco, *Mitt. Zool. Sta. Neapel*, 19, 1909, p. 513-761.

(2) L. Pressoir, *Bull. Inst. Océan.*, 1142, 1959, p. 1-21.

BIOGÉOGRAPHIE. — *Sur la présence de quelques lignées paléantarctiques en Patagonie andine.* Note (*) de M. **Claude Delamare-Deboutteville** et M. **Raymond Rouch**, transmise par M. Albert Vandel.

L'étude des peuplements des régions antarctiques a fait l'objet de nombreux travaux et de révisions récentes [Jeannel, 1940 (1), Vandel, 1952 (2), Ringuelet, 1959 (3)]. D'autre part, des discussions récentes ont été consacrées à ce sujet (*Royal Society*, 1959). Le but de la présente Note est de fournir quelques documents supplémentaires.

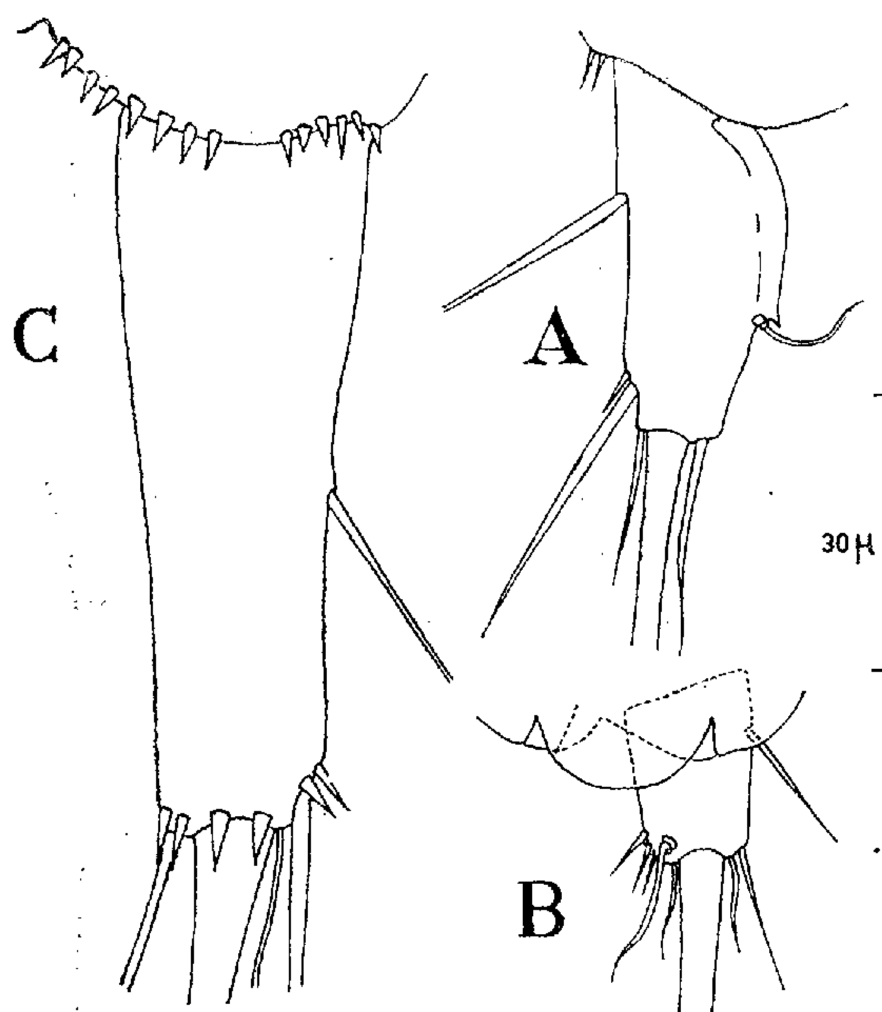
Beaucoup de travaux concernant les lignées paléantarctiques sont consacrés à l'étude de groupes sur lesquels les connaissances sont relativement avancées mais qui, dans une certaine mesure, pourraient être considérés comme soumis à des transports passifs. Les oiseaux, les mammifères, les reptiles, les papillons apparaissent ainsi aux yeux de certains comme des indicateurs relativement peu fidèles des connexions biogéographiques. Nous pensons d'ailleurs quant à nous que cette opinion est en grande partie erronée. C'est ainsi, en particulier, que des travaux récents sur les mammifères et les reptiles, confrontés avec les documents paléontologiques dont on dispose, ont permis de constater que ces groupes sont très fidèles à l'histoire. Nous avons pensé cependant qu'il était intéressant d'étudier plus particulièrement des milieux dont les faunes sont incontestablement tenues hors de tous transports passifs. C'est la raison pour laquelle l'un de nous (C. D. D.) s'est rendu en Patagonie andine pour étudier particulièrement les faunes endogées du sol et la faune interstitielle des eaux douces. Les récoltes effectuées ont permis de mettre en évidence des relations phylétiques nouvelles dans des groupes assez variés pour lesquels nous manquions jusqu'à ce jour de documents. Nous allons citer ici trois exemples :

1° Dans le groupe des Acariens Oribates, J. Travé (1961) (4) étudie un genre nouveau, *Neotrichozetes*, contenant deux formes, l'une *N. spinulosa* (Michael) 1908 de Nouvelle-Zélande, et *N. s. Germaineæ* Travé de Patagonie andine, réserve du Nahuel Huapi, Los Cantaros près de Puerto Blest, sur les troncs d'arbres de *Nothofagus Dombeyi*. Il est intéressant de constater que ces formes très particulières atteintes d'une néotrichie remarquable sont en fait extrêmement voisines l'une de l'autre. Cette observation a d'autant plus de prix que l'état actuel de la systématique des Oribates ne permet de se prononcer avec une telle certitude sur des affinités que dans des cas relativement rares.

2° Dans le groupe des Collemboles, l'un d'entre nous (Delamare-Deboutteville, 1961) (5) vient de décrire la sous-famille nouvelle des *Spinothecinæ* contenant deux espèces : *Spinotheca magnasetacea* (Salmon) de Nouvelle-Zélande et *S. patagonica* du Parc national du Nahuel Huapi

en Patagonie andine. Cette forme, comme la précédente, a été trouvée dans le sous-bois de la forêt de *Nothofagus Dombeyi*. Les nombreux matériaux que nous sommes en train d'étudier révèlent ainsi de remarquables affinités dans les peuplements des forêts de Nothofages de Patagonie andine et de Nouvelle-Zélande. Nous y reviendrons. Il était cependant intéressant de signaler dès maintenant cette remarquable homogénéité doublée d'une grande originalité.

3° Dans la faune interstitielle également, il faut s'attendre à retrouver d'excellents indicateurs d'affinités biogéographiques. Nous avons pu faire et étudier de nombreux prélèvements, aussi bien en bordure de plages




marines qu'en bordure de lacs ou de cours d'eau. Les matériaux récoltés feront l'objet de publications ultérieures. Nous noterons cependant dès maintenant l'intéressante présence de trois espèces de Copépodes harpacticides du genre *Antarctobiotus* Chappuis en Patagonie andine : *A. Ringueleti* Rouch n. sp.; *A. longifurcatus* Rouch n. sp.; *A. Rapoporti* Rouch n. sp.

*A. rapoporti* Rouch, n. sp. : Les branches furcales de la femelle et du mâle, deux fois plus longues que larges, possèdent une lame chitineuse sur le côté dorsal (*fig.* A). La formule des épines des endopodites $P_2$, $P_3$, $P_4$ chez la femelle s'établit ainsi : Enp. 2 = 1 — 1.2.1; Enp. 3 = 1 — 0.2.1; Enp. 4 = 1 — 1.2.1.

*A. ringueleti* Rouch, n. sp. : Les branches furcales de la femelle et du mâle sont courtes (*fig.* B). La formule des épines des endopodites des pattes natatoires de la femelle est la suivante : $P_2$ = 1 — 1.2.0; $P_3$ = 1 — 0.2.0; $P_4$ = 1 — 1.2.0.

*A. longifurcatus* Rouch, n. sp. : Les branches furcales de la femelle et du mâle sont trois fois plus longues que larges (*fig.* C). La formule des épines des endopodites $P_2$, $P_3$, $P_4$ de la femelle est la suivante : Enp. 2 = 1 — 1.2.1; Enp. 3 = 1 — 0.2.1; Enp. 4 = 1 — 1.2.1.

Ces espèces ont été récoltées, la première dans la faune interstitielle du lac Futalaufquen, Province du Chubut, la deuxième dans l'Arroyo

Pilmaiquen, réserve du Nahuel Huapi et la troisième dans le lac Gutierrez, réserve du Nahuel Huapi. La présence de trois espèces du genre *Antarctobiotus* dans la faune interstitielle les lacs de Patagonie est d'autant plus intéressante qu'il s'agit incontestablement d'une vieille lignée typiquement paléantarctique qui n'était connue jusqu'à ce jour que par trois espèces : *Antarctobiotus robustus* (Richters) des Iles Crozet, *A. Koenigi* (Pesta) de Géorgie du Sud et *A. Nichollsi* Chappuis de Tasmanie dans les mousses humides.

Chappuis (1951) (6), d'une façon prophétique, insistait déjà sur l'appartenance paléantarctique incontestable de cette lignée : « Il est bien probable que d'autres *Antarctobiotus* seront trouvés dans les îles et continents situés entre le 45e et le 55e parallèle Sud, donc l'Australie, la Nouvelle-Zélande et la Terre de Feu, etc., d'où pour ainsi dire aucun Copépode d'eau douce n'est connu. » En réalité, les nouveaux documents que nous apportons semblent démontrer que le genre *Antarctobiotus* est très largement diversifié dans les milieux interstitiels de cette région. Bien que nos connaissances soient encore faibles, signalons toutefois que les recherches récentes sur la faune des mousses n'ont pas permis de mettre en évidence d'espèces de ce groupe. Il serait évidemment très intéressant, et c'est un projet à réaliser, d'étudier les nappes profondes d'eau douce ainsi que la faune des grandes profondeurs des lacs andins.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) R. JEANNEL, *Mém. Mus. Hist. Nat.*, 14, 1940.

(2) A. VANDEL, *Mém. Mus. Hist. Nat.*, 6, fasc. 1, 1952.

(3) R. A. RINGUELET, *Rev. Mus. Arg « Bernardino Rivadavia »*, 5, 1959.

(4) J. TRAVE, *Acarologia*, 3, fasc. 3, 1961.

(5) CL. DELAMARE-DEBOUTTEVILLE, *Rev. Fr. Entomologie*, 28, fasc. 2, 1961.

(6) P. A. CHAPPUIS, *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 87, n° 3, 1951.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Nancy* et *Laboratoire Souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Diminution de la radiosensibilité cutanée consécutivement à l'irradiation de champs différents, à un intervalle de quelques jours.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annik de Vomecourt**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'irradiation, à quelques jours d'intervalle, de territoires différents de la peau, entraîne à la fois la réparation rapide des radiolésions consécutives à chacune des irradiations, et une diminution de la radiosensibilité qui persiste pendant plusieurs semaines dans tout le tissu cutané.

Chez un rat qui reçoit 3 500 r sur un champ cutané d'un diamètre de 2 cm, on sait que les radiolésions évoluent entre le 5e et le 15e jour, comme le montre le graphique (1) pointillé de la figure 1. Vers le 15e jour, la radio-épidermite est totale, sans indice de réparation.

1. Un rat subit l'irradiation d'un champ cutané. Huit jours après cette irradiation, on administre à nouveau 3 500 r sur un autre champ cutané, différent du premier, et situé à un endroit quelconque. Par suite

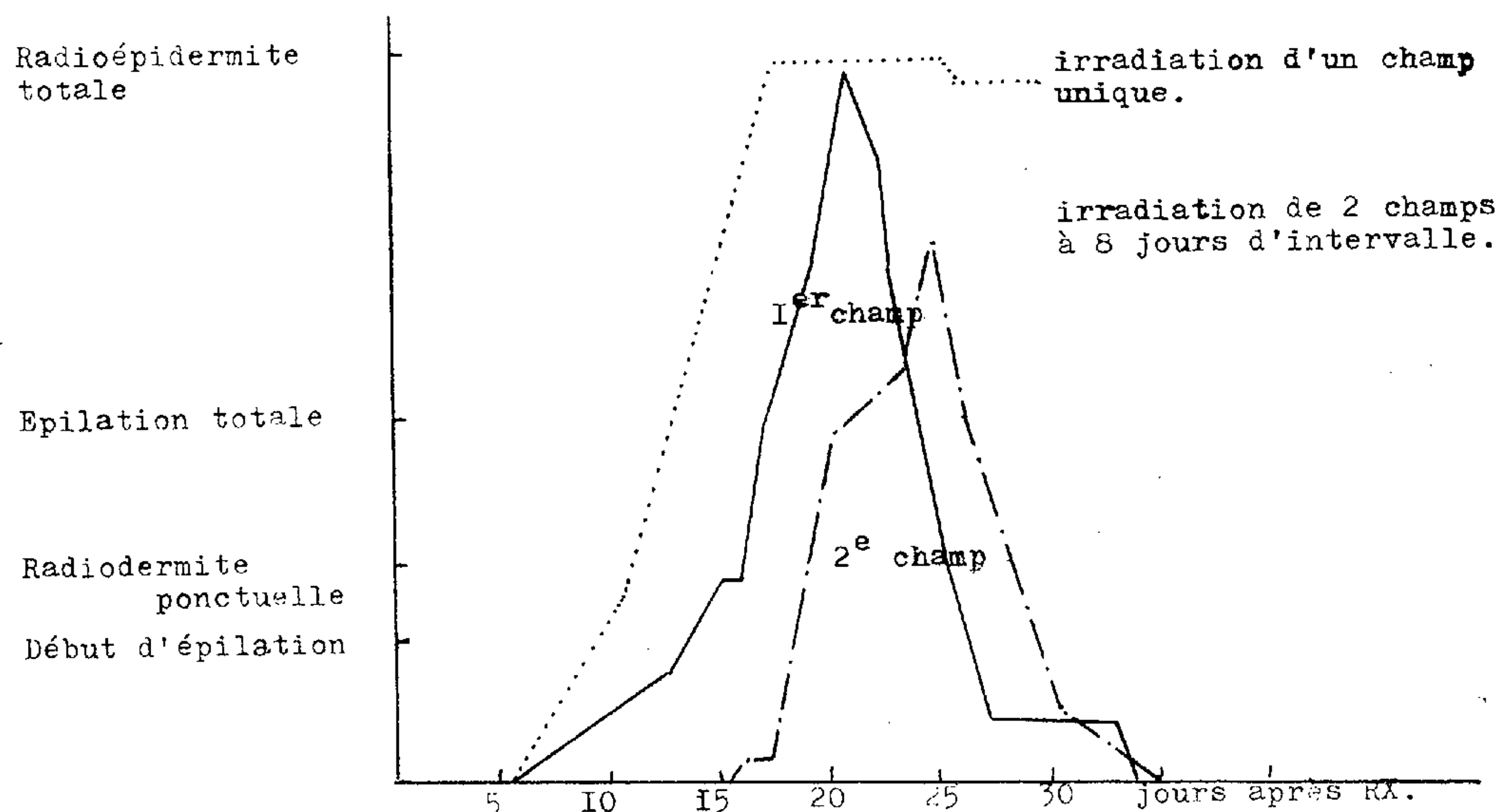



Fig. 1. — Irradiation de deux champs cutanés à 8 jours d'intervalle.

de la latence nécessaire à la manifestation des radiolésions, la deuxième irradiation est faite à un moment où les symptômes de la première irradiation commencent à peine à apparaître. Les graphiques de la figure 1 montrent que : 1° le deuxième champ présente une diminution considérable de la radiosensibilité, diminution caractérisée par la gravité moindre des lésions et leur réparation rapide; 2° l'évolution du premier champ change brusquement d'allure vers le 20e jour, c'est-à-dire 12 jours après la deuxième irradiation.

2. Cette diminution de la radiosensibilité cutanée présente les caractéristiques suivantes : 1° le phénomène est proportionnel à la dose administrée pour la première irradiation; 2° un facteur essentiel réside dans la latence de quelques jours qui doit séparer les deux irradiations; 3° la diminution de la radiosensibilité cutanée persiste pendant plusieurs semaines; 4° il s'agit d'un phénomène général, intéressant la totalité du tégument, puisque l'irradiation d'un troisième champ, situé à un endroit quelconque de la peau provoque une diminution encore plus marquée de la radiosensibilité (*fig.* 2).

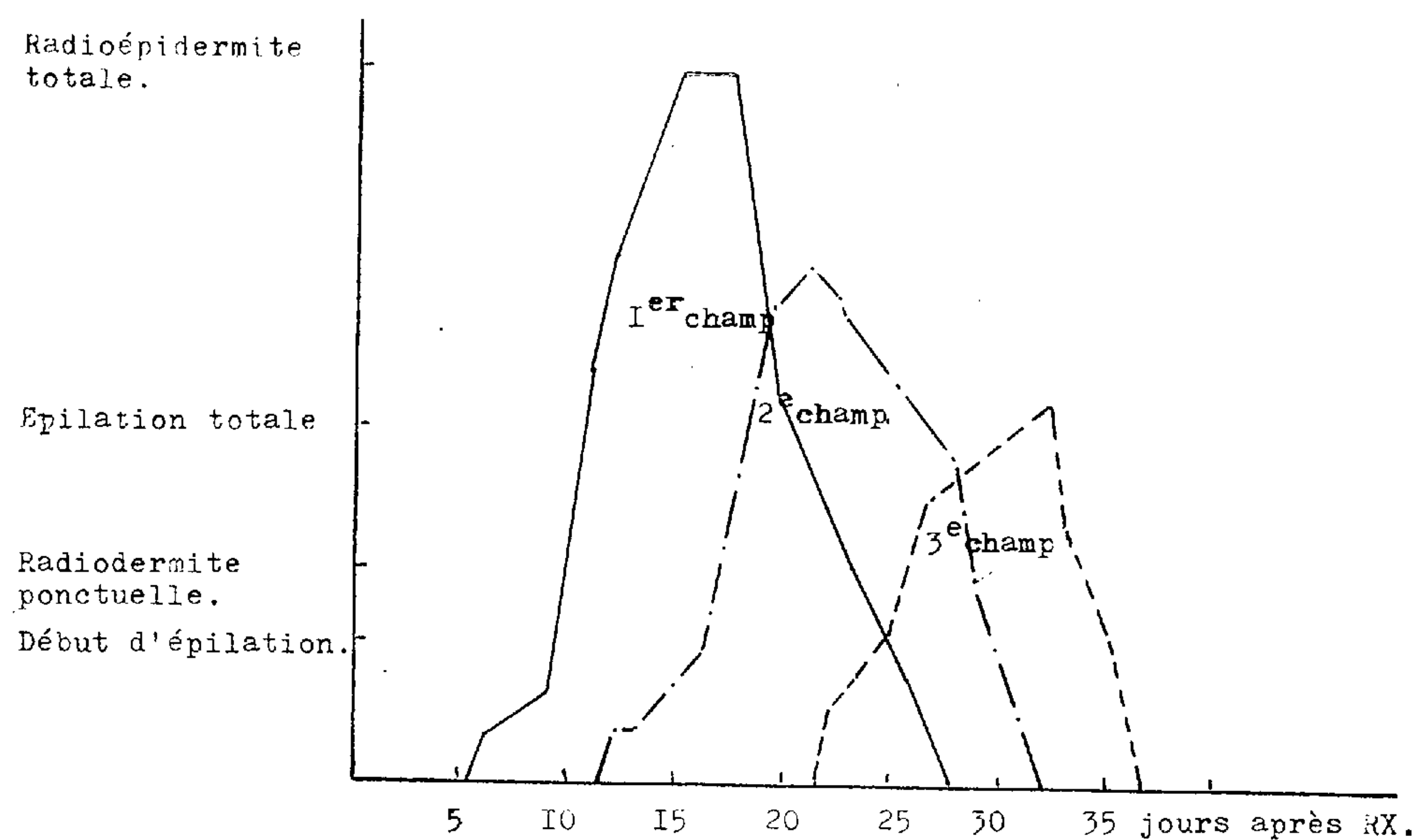



Fig. 2. — Irradiation de trois champs successifs, chacun à 8 jours d'intervalle.

Il convient d'insister sur la réparation rapide des lésions, traduite par la branche descendante des courbes. A ce point de vue, tout se passe comme si les irradiations cutanées successives entraînaient une réaction générale de l'organisme, comparable dans ses effets au déclenchement immédiat de la cicatrisation après une coupure de la peau.

*En résumé*, la réparation des lésions consécutives à une première irradiation cutanée est brusquement accélérée, consécutivement à une deuxième irradiation cutanée, pratiquée à huit jours d'intervalle de la première et sur un champ différent.

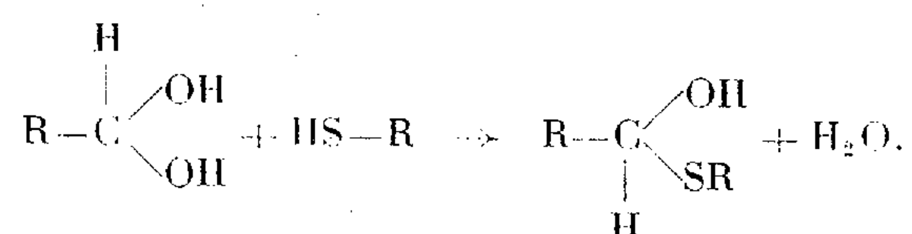
(*) Séance du 5 février 1962.

(1) Cette représentation graphique a été précédemment définie (*Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1624).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les interactions entre l'acide glyoxylique et les thiols biologiques : cystéine, cystéamine et homocystéine.* Note (*) de MM. **Pierre Gadal** et **Jean-Louis Séris**, présentée par M. Raoul Combes.

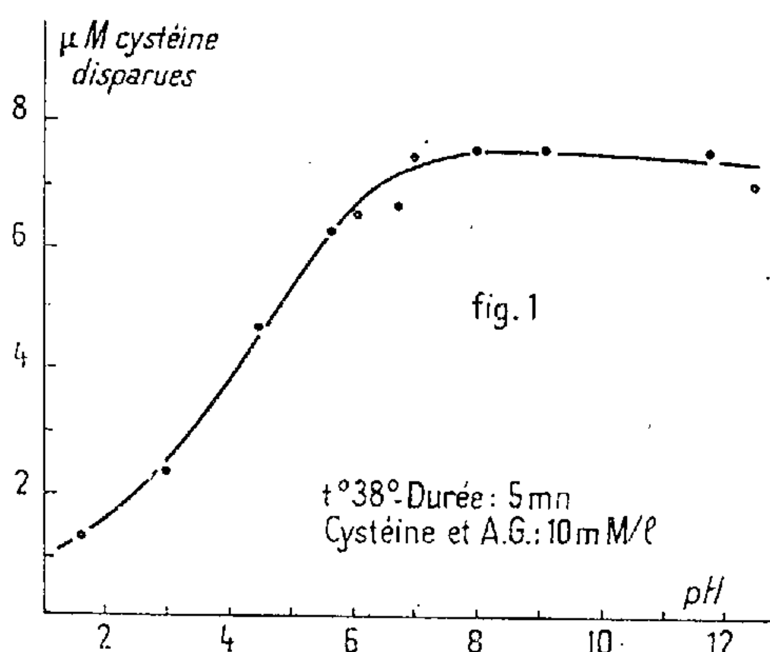
La cystéine, la cystéamine, l'homocystéine, se combinent molécule à molécule à l'acide glyoxylique. Les composés obtenus avec la cystéine et la cystéamine présentent un maximum d'absorption dans l'ultraviolet à 248 mμ. Ces composés sont hydrolysés à 100°.

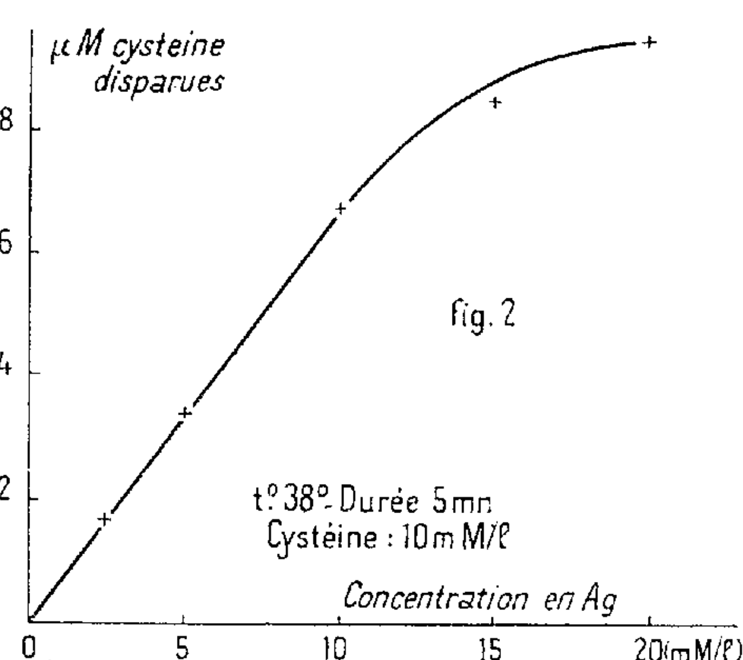
En milieu acide fort les thiols se combinent aux aldéhydes pour donner des mercaptals. Pour des concentrations plus faibles en ions hydrogène la réaction conduit à un semi-mercaptal ([1]) :




Dans cette Note nous envisagerons l'action de l'acide glyoxylique sur les thiols suivants : cystéine, cystéamine, homocystéine, acide thiomalique et glutathion.

La réactivité de ces composés vis-à-vis du glyoxylate a été déterminée en dosant le nombre de groupes thiols n'ayant pas réagi après 5 mn de contact à 38°. Les dosages des SH sont effectués par ampérométrie au



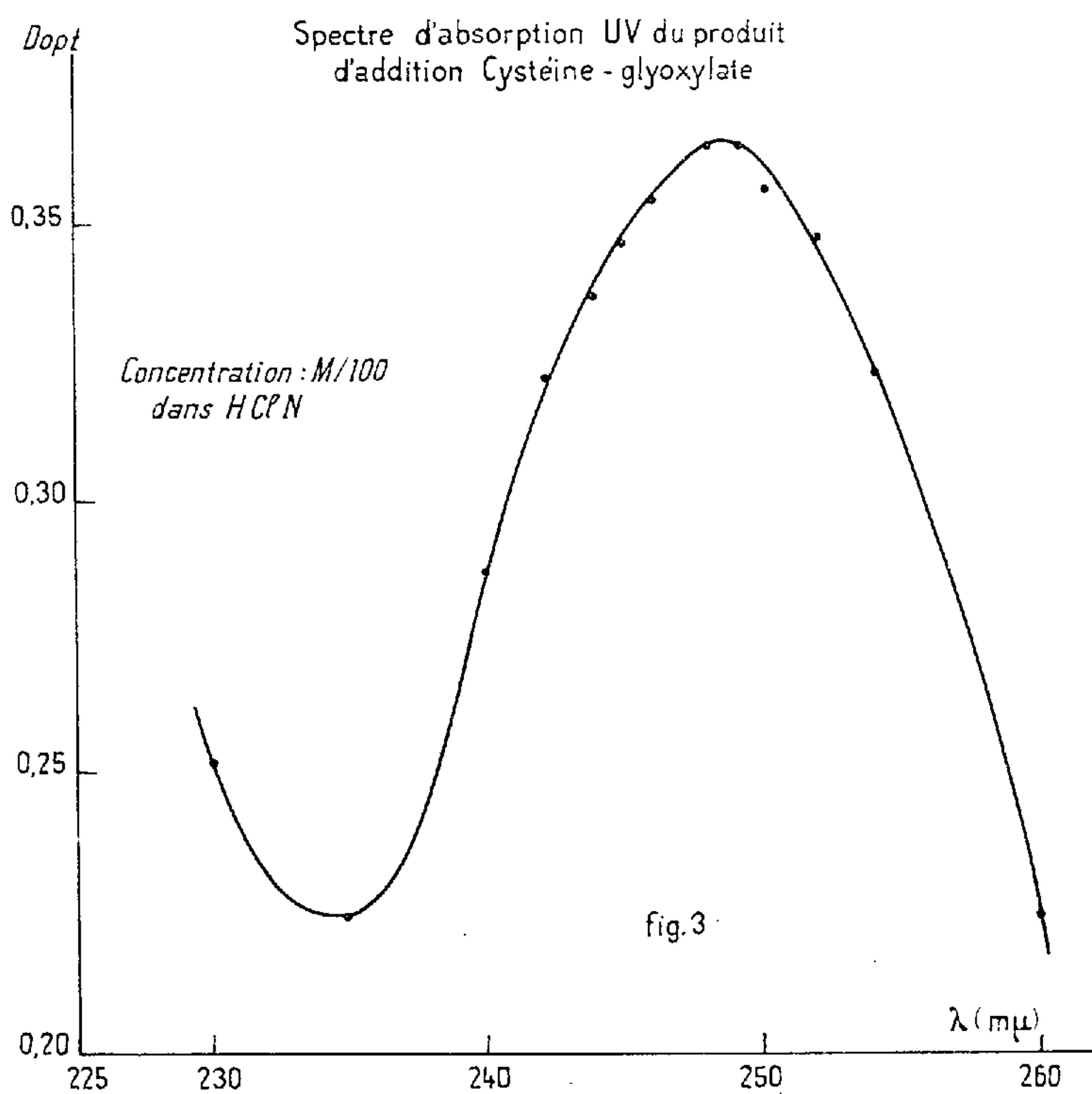




nitrate d'argent, en milieu ammoniacal, à l'électrode de platine tournante ([2]). L'acide glyoxylique est déterminé par la méthode de Schryver-Fosse modifiée par Durand ([3]).

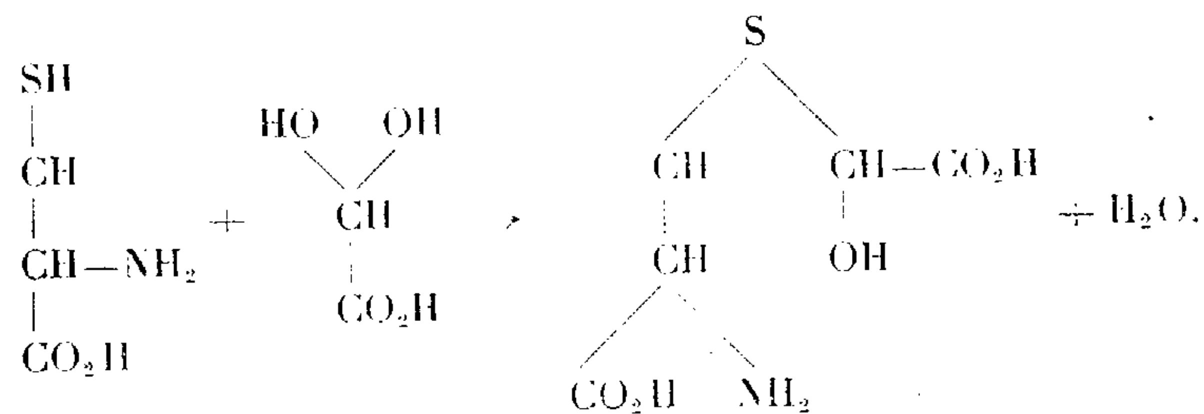
L'effet du pH sur la réaction d'addition des thiols et du glyoxylate a été étudié dans les tampons citrate-acide perchlorique (pH 1 à 5), citrate-soude (pH 5 à 6,7), phosphate (pH 7 à 9) et carbonate-acide perchlorique (pH 10 à 11,7), les concentrations en thiols et en acide glyoxylique étant égales à 10 mM/l. Parmi les thiols étudiés, la cystéine, l'homo-

cystéine et la cystéamine présentent la même réactivité vis-à-vis du glyoxylate. Par contre, l'acide thiomalique et le glutathion ne réagissent pratiquement pas. Les résultats obtenus dans le cas de la cystéine sont représentés par la courbe de la figure 1.

La vitesse croît régulièrement avec le pH jusqu'à pH 7, puis reste constante entre pH 7 et 11. On remarquera que les trois composés qui réagissent avec l'acide glyoxylique possèdent un groupement $NH_2$ en $\alpha$ ou en $\beta$ de la fonction thiol.




La figure 2 représente le nombre de moles de thiols ayant réagi en fonction de la concentration en acide glyoxylique à pH 6,75, à 38° et après 5 mn d'action. Aux concentrations inférieures à 10 mM/l, la quantité de thiol disparue est proportionnelle à la concentration en acide glyoxylique. Ce résultat, joint au fait qu'après 30 mn d'action on observe la disparition totale du thiol et de l'aldéhyde, démontre que l'addition se fait molécule à molécule suivant la réaction



Les composés d'addition du glyoxylate avec la cystéine et la cystéamine ont été obtenus cristallisés. Dans ce but, on dissout dans le minimum d'eau 1/100$^e$ de mole de chaque constituant et l'on abandonne à 38°, en atmosphère inerte. Le composé glyoxylate-cystéine peu soluble se sépare. Dans le cas de cystéamine il est nécessaire d'effectuer une précipitation acétonique; le dérivé est ensuite recristallisé dans l'éthanol. Une étude plus approfondie des corps obtenus est en cours.

Schubert ([4]) pour le méthyl-glyoxal, Brunel-Capelle ([5]) pour l'acide glyoxylique, ont émis l'hypothèse d'une cyclisation du composé d'addition : il se formerait une thiazolidine; on peut également penser que la cyclisation pourrait conduire à une thiazine.

En vue de dégager la nature du cycle formé, nous avons déterminé les spectres ultraviolets des différentes combinaisons thiols-glyoxylate. Pour la cystéine et la cystéamine on observe une absorption uniquement en milieu fortement acide (HCl N et 6 N) avec un maximum à 247-249 mμ.

Compte tenu des données de la littérature, ce spectre ne permet pas de préciser la structure du composé formé. Par ailleurs, tous les composés étudiés sont thermolabiles : à pH 6,7, après 40 mn à l'ébullition au bain-marie, l'acide glyoxylique est quantitativement libéré. Il est intéressant de rappeler que Sullivan et Hess ([6]) ont montré que la thiazolidine issue de la condensation acide pyruvique-cystéine était aussi instable à la chaleur.

Le produit d'addition homocystéine-glyoxylate n'absorbe pas dans l'ultraviolet même en milieu acide fort. Cette différence de comportement permet d'envisager la mise au point d'une méthode quantitative de différenciation de la cystéine et de l'homocystéine dans un mélange.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) M. P. SCHUBERT, *J. Biol. Chem.*, 111, 1935, p. 671.
([2]) I. M. KOLTHOFF et W. STRICKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1952.
([3]) G. DURAND, *Thèse Doct. 3$^e$ Cycle*, Toulouse, 1961.
([4]) M. P. SCHUBERT, *J. Biol. Chem.*, 116, 1936, p. 437.
([5]) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse Doct. Sci. Nat.*, Paris, 1955.
([6]) M. X. SULLIVAN et W. C. HESS, *J. Biol. Chem.*, 122, 1937, p. 11.

*(Laboratoire de Physiologie végétale, 3$^e$ Cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Libération, au cours d'incubations* in vitro, *de particules nucléoprotéiques de noyaux isolés de foie de rat et d'épithélioma* T 8 *de Guérin.* Note (*) de MM. **Conjeevaram Sripati, David Szafarz** et Mme **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Au cours d'incubations *in vitro* de noyaux isolés, des particules nucléoprotéiques sont libérées dans le milieu. Elles sont riches en acide désoxyribonucléique et le taux de renouvellement de leur acide ribonucléique varie selon la vitesse de libération.

D'après de nombreux travaux, on pense que la synthèse de l'acide ribonucléique (ARN) cytoplasmique dépend du noyau ou même qu'elle peut se faire dans le noyau (1) et qu'il existe un type d'ARN, passant du noyau dans le cytoplasme, qui pourrait y transporter l'information génétique (2).

Nous donnons, ci-dessous, nos premiers résultats sur la libération de particules nucléoprotéiques, de composition et d'activité métabolique diverses, pendant l'incubation de noyaux isolés à partir de foie de rat et d'épithélioma T 8 de Guérin, ainsi que sur l'action des ions $Mg^{++}$, $Na^{+}$ et $K^{+}$.

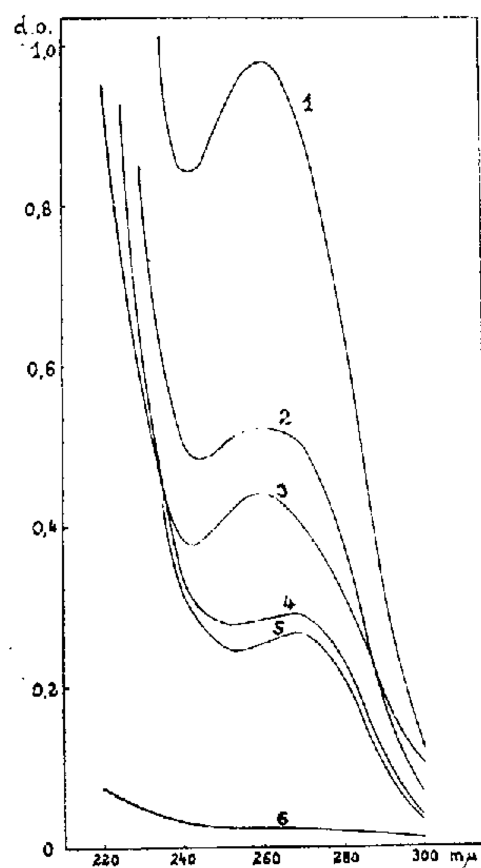



Fig. 1.

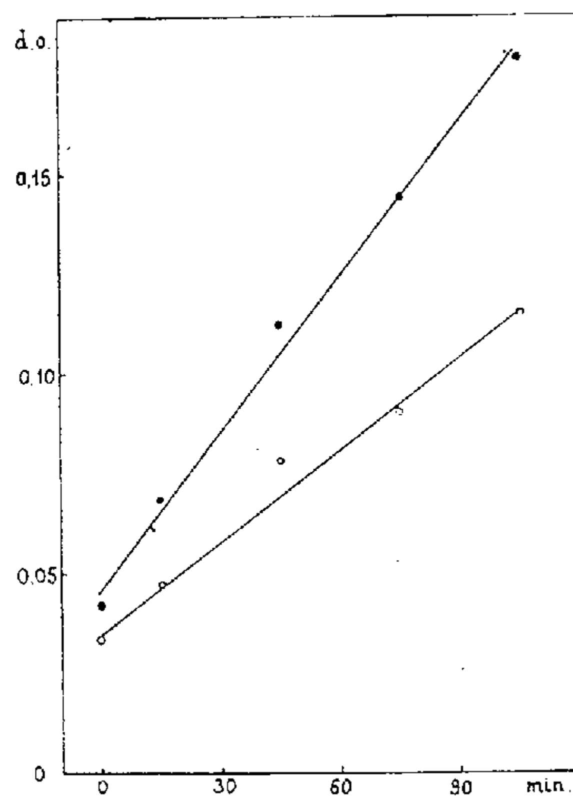



Fig. 2.

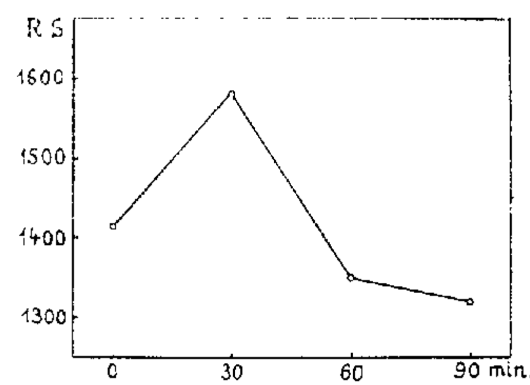



Fig. 3.

Fig. 1. — Spectres d'absorption (foie de rat).
1 et 4 : surnageant nucléaire avant ultracentrifugation;
2 et 5 : surnageant nucléaire après ultracentrifugation;
3 et 6 : culot d'ultracentrifugation (repris dans le milieu d'incubation);
1, 2 et 3 : sans $Mg^{++}$;
4, 5 et 6 : avec $Mg^{++}$ 0,005 M.

Fig. 2. — Densités optiques à 260 et 280 mμ du surnageant nucléaire en fonction du temps d'incubation (foie de rat).
●——● 260 mμ; ○——○ 280 mμ.

Fig. 3. — Radioactivité spécifique de l'acide nucléique du surnageant nucléaire en fonction du temps d'incubation (foie de rat).

*Libération et propriétés des particules.* — On isole les noyaux dans des solutions de saccharose-$CaCl_2$; on les incube 1 h à 37° dans un tampon « Tris » 0,05 M, pH 7,3, sans $Mg^{++}$ ou avec $Mg^{++}$ de concentration finale 0,005 M. Après l'incubation, on sépare les noyaux par centrifugation (15 000 g, 15 mn) et l'on centrifuge le liquide surnageant dans la centrifugeuse « Spinco L » (105 000 g, 1 h). Les spectres d'absorption du milieu d'incubation débarrassé des noyaux, avant et après l'ultracentrifugation, sont représentés dans la figure 1. Le maximum à 260 mμ montre que des substances nucléiques sont sorties des noyaux; on observe aussi qu'elles sont partiellement sédimentables à 105 000 g. En présence de $Mg^{++}$, on retrouve beaucoup moins de substances nucléiques dans le liquide surnageant et seule une très petite partie est sédimentable à 105 000 g.

La figure 2 montre que la libération de substances nucléiques en l'absence de $Mg^{++}$ est régulière et proportionnelle au temps d'incubation, au moins pendant 105 mn. Comme l'absorption à 280 mμ est aussi régulière que celle à 260 mμ, on peut conclure à une libération simultanée de protéines, donc à la libération de particules nucléoprotéiques. Comme le montre le tableau I, les particules sédimentant à 105 000 g sont très riches en acide désoxyribonucléique (ADN) et moins riches en ARN. Il est possible que cet ARN soit le même que l'ARN II chromosomique d'Allfrey et Mirsky [3]. Il est de plus fort probable que les particules préexistent dans le noyau, puisqu'elles sont libérées dans les conditions très douces de l'incubation et non après une extraction poussée. De plus, les noyaux gardent, après l'incubation, leur intégrité morphologique et forment encore un gel par addition d'alcali.

TABLEAU I.

*Composition relative en pour 100 de protéines, ADN et ARN des particules sédimentant à 105 000 g.*

| | Foie. | Épithélioma. |
|---|---|---|
| Protéines | 60,2 | 75,8 |
| ADN | 36,6 | 20,7 |
| ARN | 3,2 | 3,5 |
| | 100,0 | 100,0 |

*Rôle de* $Na^+$, $K^+$ *et* $Mg^{++}$ *sur la libération des nucléoprotéides du noyau.* — Comme on sait que les ions $Na^+$ et $Mg^{++}$ jouent un grand rôle dans le métabolisme nucléaire, nous avons étudié leur influence sur la libération des particules nucléoprotéiques, ainsi que celle des ions $K^+$.

Le tableau II résume nos résultats. A faible concentration ($5.10^{-3}$ M), $Na^+$ active peu et $K^+$ inhibe peu la libération des particules, mais à de fortes concentrations, tous les deux sont inhibiteurs. $Mg^{++}$ est toujours

inhibiteur, surtout à des concentrations supérieures à $5.10^{-4}$ M. Il semble que $Mg^{++}$ précipite les particules, comme nous l'avons déjà dit, plutôt qu'il n'empêche leur libération.

TABLEAU II.

*Effet de $Na^{+}$, $K^{+}$ et $Mg^{++}$ sur la libération des nucléoprotéides au cours de l'incubation de noyaux de foie de rat isolés.*

| Concentration (M). | $Na^{+}$. Absorption à 260 mμ. | $Na^{+}$. Absorption à 280 mμ. | $K^{+}$. Absorption à 260 mμ. | $K^{+}$. Absorption à 280 mμ. | $Mg^{++}$. Absorption à 260 mμ. | $Mg^{++}$. Absorption à 280 mμ. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,70 | 0.45 | 0,62 | 0.38 | 0.23 | 0,14 |
| $5.10^{-5}$ | – | – | – | – | 0,21 | 0,13 |
| $5.10^{-4}$ | 0,79 | 0.51 | 0,61 | 0,39 | 0,18 | 0,12 |
| $5.10^{-3}$ | 0.65 | 0,45 | 0.61 | 0,39 | 0,09 | 0.06 |
| $5.10^{-2}$ | 0.49 | 0,32 | 0.32 | 0,21 | 0,08 | 0,06 |
| $5.10^{-1}$ | 0.35 | 0,24 | 0.28 | 0,20 | – | – |

*Activité métabolique des particules nucléoprotéiques.* — Les noyaux sont marqués au $^{32}P$, *in vivo*, et la radioactivité spécifique des acides nucléiques du surnageant nucléaire a été mesurée après des temps d'incubation variables. La radioactivité spécifique est plus élevée dans les particules libérées pendant les 30 premières minutes que dans celles libérées plus tard (*fig.* 3). Il est donc évident que certaines fractions nucléoprotéiques sont plus actives que d'autres à l'intérieur même du noyau. De plus, comme on sait que les ADN ont très peu d'activité métabolique pendant les phases intermitotiques, la majeure partie de l'activité peut être rapportée à l'ARN. Cet ARN, existant dans des particules contenant à la fois des protéines et de l'ADN, représente probablement un type de « particules ribosomiques » nucléaires, jouant un rôle dans la synthèse des protéines et transportant l'information génétique.

Nous poursuivons actuellement l'étude comparative des propriétés métaboliques et de la composition chimique de ces particules, dans les noyaux et en dehors des noyaux.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) J. BRACHET, *Exposés annuels de Biochimie médicale*, 20, 1958, p. 181.
(2) C. SCHOLTISSEK et V. R. POTTER, *Z. Naturforschg.*, 15 *b*, 1960, p. 453.
(3) V. G. ALLFREY et A. E. MIRSKY, *J. Gen. Physiol.*, 40, 1957, p. 451.

(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire des Nucléoprotéides et C. N. R. S., 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MICROBIOLOGIE. — *Utilisation d'acide malonique comme source de carbone par le* Pseudomonas resinovorans. Note (*) de M[lle] **Monique Raynaud** et M. **Philippe Daste**, présentée par M. Roger Heim.

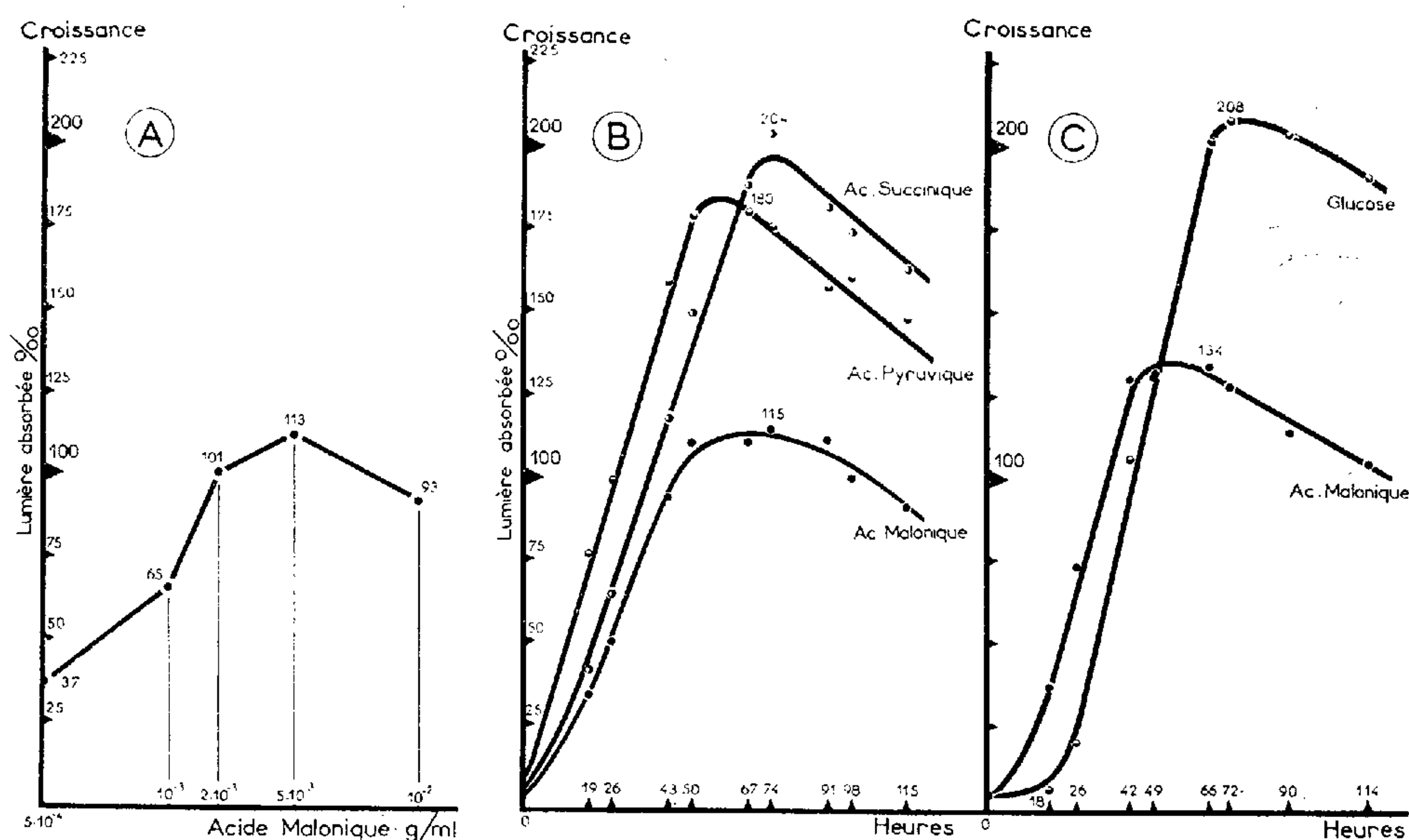
Une Bactérie rétinolytique, le *Pseudomonas resinovorans*, a pu être cultivée sur des milieux dont la source unique de carbone était constituée par de l'acide malonique à des concentrations relativement élevées ($10^{-2}$ g/ml). Une seconde Bactérie rétinolytique, le *Flavobacterium resinovorum*, s'est, par contre, révélée incapable d'assimiler l'acide malonique.

L'acide malonique est surtout connu comme inhibiteur de la succino-déshydrogénase : sa présence dans les cellules bloque le cycle de Krebs au stade de l'acide succinique qui s'accumule alors dans les tissus. Pourtant, dès 1926 ([1]) on signale que des Bactéries peuvent se développer sur des milieux dont il constitue la seule source de carbone. Ce pouvoir aurait été également observé chez certains Champignons ([2]). Par ailleurs l'acide malonique semble relativement fréquent dans les tissus des végétaux supérieurs et sa présence a été démontrée, récemment encore, dans les cotylédons du Haricot ([2]). La liste des Bactéries capables d'utiliser l'acide malonique comme métabolite est courte : quelques souches ou mutants d'*Azotobacter* ([3]), ([4]), auxquels il faudrait ajouter des *Nocardia*, *Corynebacterium* et *Mycobacterium*, susceptibles de décomposer l'acide barbiturique avec libération d'urée et d'acide malonique ([5]), ([6]), et surtout des *Pseudomonas* ([7]), ([8]), ([9]), ([10]), ([11]), qui sont le plus souvent cités et ont donné lieu aux études les plus poussées. Cette constatation nous a incités à rechercher si le *Ps. resinovorans*, qui est par ailleurs doué du pouvoir d'assimiler la fraction fixe de certaines oléorésines ([12]), ([13]), était susceptible, ou non, d'utiliser l'acide malonique comme aliment carboné.

*Techniques.* — Nous avons utilisé de l'acide malonique « Eastman-Kodak », F 135°, ce qui révèle une pureté très satisfaisante (les tables indiquent 135°,6). Notre milieu de culture est constitué par la solution saline de Winogradsky diluée au 1/20e et additionnée de nitrate de potassium (2 g/l); l'acide malonique y est ensuite dissout et le pH en est ajusté à 7,2. Ce milieu peut être gélosé. Dans la plupart des cas nous avons opéré en milieu liquide, réparti à raison de 500 ml dans des erlenmeyers. Les fioles ensemencées étaient mises à incuber sur un plateau chauffant (30°) animé d'un mouvement de va-et-vient. Le développement des cultures était apprécié en mesurant leur opacité au photocolorimètre. Nous avons déjà signalé ([13]) que le *Ps. resinovorans* est susceptible, dans certaines conditions, de donner un pigment fluorescent. Les corrections nécessaires ont été faites après filtrations sur membranes « Millipore » et les valeurs enregistrées correspondent donc à la turbidité propre des suspensions bactériennes.

*Principaux résultats.* — D'emblée nous avons constaté que le *Ps. resinovorans* se développait correctement sur un milieu gélosé dont la concentration en acide malonique était de $10^{-3}$ g/ml. Nous avons alors recherché la dose d'acide permettant un développement optimal du *Ps. resinovorans*. Le graphique A rend compte de mesures effectuées après 48 h de culture.

On voit que le taux permettant la croissance maximale de la Bactérie est de $5.10^{-3}$ g/ml; d'ailleurs la plupart des auteurs ont utilisé des concentrations voisines (9), (10), (11). Mais d'autre part, le rendement constaté avec une teneur de $2.10^{-3}$ g/ml est à peine inférieur à l'optimum, aussi avons-nous adopté cette dose dans nos expériences suivantes. Il faut surtout remarquer que le *Ps. resinovorans* s'est très correctement développé sur des milieux dont la concentration en acide malonique atteignait la valeur déjà élevée de $10^{-2}$ g/ml. A notre connaissance, ce fait n'a jamais encore été signalé dans le cas des autres Bactéries et notamment des *Pseudomonas* qui ont fait l'objet de recherches analogues. Enfin une faible fluorescence verdâtre se manifeste, en lumière de Wood, à partir d'une centaine d'heures de culture.




D'autres séries d'expériences, répétées plusieurs fois, ont consisté à comparer le rendement des cultures de *Ps. resinovorans* sur des milieux où l'aliment carboné, à la concentration de $2.10^{-3}$ g/ml, était constitué, soit par l'acide malonique, soit par un autre métabolite, toutes autres conditions identiques par ailleurs. Les diagrammes B et C résument cette partie de notre travail. Ils font évidemment apparaître que la croissance de la Bactérie a été moins active avec l'acide malonique qu'avec le glucose, l'acide succinique ou l'acide pyruvique. Ils montrent cependant que le *Ps. resinovorans* se multiplie de façon relativement satisfaisante en utilisant l'acide malonique comme source unique de carbone et que les courbes qu'on peut alors tracer soutiennent la comparaison avec celles qu'on obtient dans le cas d'autres aliments carbonés.

Nous attirons enfin l'attention sur les faits suivants :

1° La plupart des auteurs qui ont procédé à des essais analogues aux nôtres ont ajouté des facteurs de croissance à leurs milieux : hydrolysats

de caséine (7) ou extraits de levure (8), (9). Ce n'est pas le cas dans nos expériences où l'acide malonique représente effectivement la seule source de carbone.

2° Le *Ps. resinovorans* après passage sur l'acide malonique a pu être repiqué avec succès sur gélose-colophane (13) sans avoir rien perdu de son pouvoir rétinolytique.

3° Une seconde Bactérie rétinolytique, le *Flavobacterium resinovorum*, s'est révélée incapable d'assimiler l'acide malonique dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) L. E. DEN DOOREN DE JONG, *Dissertation*, Rotterdam, 1926.
(2) R. DUPÉRON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 260.
(3) H. LINEWEAVER, *J. Biol. Chem.*, 99, 1932, p. 575.
(4) J. L. KARLSSON, *J. Biol. Chem.*, 183, 1950, p. 549.
(5) F. J. S. LARA, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 279.
(6) O. HAYAISHI et A. KORNBERG, *J. Biol. Chem.*, 197, 1952, p. 717.
(7) C. T. GRAY, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 813.
(8) O. HAYAISHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4367.
(9) O. HAYAISHI, *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, p. 125.
(10) J. B. WOLFE, D. IVLER et S. C. RITTENBERG, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 867.
(11) J. B. WOLFE, D. IVLER et S. C. RITTENBERG, *J. Bact.*, 69, 1955, p. 240.
(12) MONIQUE RAYNAUD et PH. DASTE, *Bull. Soc. Fr. Physiol. végét.*, 6, 1960, p. 89.
(13) BERTHE DELAPORTE, MONIQUE RAYNAUD et PH. DASTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1073.

*(Laboratoire de Microbiologie et de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Poitiers.)*

VIROLOGIE. — *Effet de l'infection par* Mycobacterium tuberculosis *sur la polycaryocytose induite par le virus de l'Herpès* (1). Note (*) de M. **Bernard Roizman** (2), présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'infection de cultures cellulaires par *Mycobacterium tuberculosis* décroît le nombre et les dimensions des polycaryocytes induits par le virus de l'herpès simplex. L'effet dépend du nombre de bactéries et du temps de l'infection. La signification de ce phénomène par rapport à la polycaryocytose est discutée.

Des recherches récentes ont montré que les polycaryocytes formés *in vitro* sous l'influence des virus prennent naissance par fusion de cellules phénotypiquement différentes (3). Dans un premier temps, la membrane des cellules infectées est modifiée et fusionne avec les membranes normales d'autres cellules, d'où formation d'un propolycaryocyte. Dans un second temps, ces membranes disparaissent, d'où formation d'un eupolycaryocyte reconnaissable à ce que les noyaux, dispersés dans les propolycaryocytes, sont agglutinés.

Les polycaryocytes se rencontrent dans le tissu osseux et le placenta, les tumeurs, les lésions causées par des corps étrangers, les infections bactériennes et mycotiques chroniques, diverses parasitoses et dans les infections virales. En raison de la similitude d'aspect des propolycaryocytes et des cellules géantes dues aux corps étrangers d'une part, des eupolycaryocytes et des cellules géantes de type Langhans d'autre part, on est en droit de se demander si la formation de cellules géantes rencontrées dans la tuberculose, et, en fait, de tous les polycaryocytes produits par fusions cellulaires, ne relève pas d'un mécanisme commun.

On sait que les cellules géantes du même type que celles provoquées par les corps étrangers et les cellules de type Langhans coexistent dans une lésion donnée et sont considérées comme des stades de l'évolution d'une seule et même cellule (4). On sait aussi que, dans les cellules géantes du poumon humain montrant des lésions d'anthracose et de tuberculose, les granules de pigment sont parfois distribués exclusivement autour d'un seul noyau (5). Ceci suggère l'existence de compartiments analogues à ceux postulés pour les propolycaryocytes causée par les virus. Enfin, d'après Rich (6), la polycaryocytose n'est pas une simple réaction à la caséation ou à la phagocytose d'un élément étranger comme le bacille de Koch. La polycaryocytose s'observe en l'absence de cellules mortes, et, dans les tissus nécrosés, on trouve des mononucléaires en abondance qui ne donnent pas de cellules géantes. Les polycaryocytes sont en général plus nombreux dans les lésions pauvres en bacille que dans celles qui en contiennent beaucoup. De plus, les mononucléaires peuvent ingérer des bacilles de Koch jusqu'à en être bourrées et, dans la plupart des cas, ils ne forment pas de cellules géantes. Tout cela pouvait en fait être prédit

d'après les données concernant la polycaryocytose d'origine virale : les polycaryocytes ne doivent pas être formés dans des zones nécrotiques par des monocytes pathologiques entourés d'autres monocytes pathologiques ou de cellules mortes, mais on doit s'attendre à les rencontrer à la périphérie des lésions, là où prédominent des cellules normales.

S'il est vrai que les bacilles de Koch modifient la membrane cellulaire dans le même sens que le virus de herpès, les cellules ayant ingéré des bactéries seraient moins facilement recrutées pour la formation de polycaryocytes par les cellules infectées par l'herpès virus. L'hypothèse peut être éprouvée facilement : dans les cultures infectées par le virus, les polycaryocytes doivent être moins nombreux et plus petits en présence de bacilles de Koch qu'en leur absence.

*Effet de* Mycobacterium tuberculosis *(B. C. G.) sur la polycaryocytose induite par Herpesvirus en culture cellulaire.*

| Groupe. | Nombre de *M. t.* ajoutés. | Temps d'addition de *M. t.* | Nombre moyen de polycaryocyte. | Surface moyenne des polycaryocytes. (mm²). |
|---|---|---|---|---|
| I | $5.10^7$ (*) | 24 h avant l'infection (**) | 148 | 0,28 |
| II | $6.10^6$ | Id. | 402 | 0,57 |
| III | $5.10^7$ | Aussitôt après l'infection | 338 | 0,33 |
| IV | 0 | – | 439 | 0,78 |

(*) Toutes les cellules contiennent des *Mycobacterium tuberculosis* après 24 h.
(**) Par le virus de l'herpès.

Huit flacons en matière plastique contenant des cellules HEp 2 [*voir* (7)] sont répartis en quatre groupes de deux. Les groupes I et II reçoivent 5 ml de milieu d'entretien contenant respectivement $5.10^7$ et $5.10^6$ bacilles de Koch vivants (souche B. C. G. que nous devons à Mme Kosloff-Sénéchal du laboratoire du B. C. G. à l'Institut Pasteur). Les groupes III et IV sont additionnés de milieu, seulement. Après 24 h, les cultures sont lavées avec une solution saline tamponnée et additionnées de 1 ml de solution saline renfermant 450 unités polycaryocytogènes d'*herpesvirus* (souche MP). Après 1 h à 37°, on élimine le liquide. Les cultures du groupe III sont additionnées de 5 ml de milieu contenant $5.10^7$ bacilles de Koch. Les autres cultures sont additionnées de milieu seul. Les polycaryocytes sont dénombrés 48 h plus tard (7). L'examen du tableau montre que le bacille de Koch intervient de deux façons dans la polycaryocytose. Si les bactéries, environ 25 par cellule, ont été ajoutées 24 h avant l'infection par les virus, le nombre et la taille des polycaryocytes sont diminués. Lorsque les bacilles ont été ajoutés après l'infection, la taille seule est affectée. Dans cette expérience les doses faibles de bacille, environ 2,5 par cellule, ont été sans effet.

L'infection bacillaire diminuant la taille des polycaryocytes et l'effet dépendant du nombre de bactéries, on peut conclure qu'une cellule modifiée par les bacilles est moins susceptible au recrutement pour les cellules géantes qu'une cellule normale. Pour ce qui concerne la diminution de nombre de polycaryocytes de la culture du groupe I, deux hypothèses peuvent être envisagées : *a.* les cellules bacillifères ont une probabilité plus faible d'être infectées par le virus; *b.* les cellules bacillifères forment des polycaryocytes trop petits pour être détectés. Les données ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses.

Des recherches comparées sur les modifications de la membrane cellulaire provoquées par des virus et divers autres agents polycaryocytogènes sont nécessaires pour asseoir fermement une conclusion. Tout ce qu'on peut dire pour le moment, c'est que les résultats des expériences sont en accord avec l'hypothèse de départ selon laquelle tous les polycaryocytes issus de fusions cellulaires prennent naissance par le même mécanisme.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) Boursier de l' « American Cancer Society ».

(3) B. Roizman, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (sous presse).

(4) S. R. Haythorn, *Arch. Path.*, 7, 1929, p. 651-713.

(5) E. M. Medlar, *Am. J. Path.*, 2, 1926, p. 291-299.

(6) A. R. Rich, *The pathogenesis of tuberculosis*, 2e éd., Charles C. Thomas Co, Springfiel, Illinois, 1951.

(7) B. Roizman et P. R. Roane Jr, *Virology*, 15, 1961, p. 75-79.

*(Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.)*

*
* *

A la clôture de la séance, M. le **Président** signale à l'Académie que le Bureau a été d'accord pour remettre à M. Robert Lefort, Directeur de l'Imprimerie Gauthier-Villars, un souvenir à l'occasion de sa retraite.

M. **Louis de Broglie** rappelle les longs services de M. Robert Lefort à la Maison Gauthier-Villars : Entré fort jeune à l'Imprimerie, il fut longtemps le collaborateur de son père à la direction de celle-ci, puis lui succéda, apportant beaucoup de zèle et d'intelligence à la publication des *Comptes rendus*.

Cette Publication ayant été fondée en 1835 par **Arago**, le Bureau a fait frapper une Médaille de vermeil à l'effigie de celui-ci. Elle est remise à M. Robert Lefort en témoignage de remercîment.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

M. **Pierre Tardi** informe l'Académie de l'organisation actuellement en cours d'une **Année internationale du Soleil calme 1964-1965**, qui ferait suite à l'Année géophysique internationale 1957-1959; elle complèterait les résultats acquis à l'occasion de celle-ci qui, elle, avait eu lieu dans une période de maximum de l'activité solaire.

Il propose à l'Académie, qui accepte, d'adhérer à cette Organisation et d'intervenir auprès des Pouvoirs publics pour obtenir les collaborations administratives et crédits nécessaires à la participation française.

Après discussion, l'Académie des sciences adopte la cinquième série suivante des suggestions du **Comité consultatif du langage scientifique.**

1. L'emploi des termes *minimiser, maximiser, optimiser*, entrés dans l'usage, est accepté. *Maximaliser, minimaliser, optimaliser,* sont également acceptés.
*Optimer* n'est pas admis.

2. L'Académie admet l'emploi de l'adjectif *informationnel* dans des expressions telles que *calcul informationnel* avec le sens général de « qui est relatif à l'information et notamment à sa sélection, sa mise en forme, son transfert, son utilisation ». Par *calcul informationnel*, on désignera « l'application des méthodes mathématiques aux éléments constituant l'information ».

3. Le Comité propose pour définition du mot *algorithme* : « système de symboles et de règles opératoires relatives à ces symboles ».

4. L'emploi du verbe *indicer* avec le sens « affecter d'un indice », n'est pas admis.

5. Le mot *terminologie* étant entré dans l'usage ne peut être écarté malgré son caractère hybride. Son synonyme *glossologie* peut être utilisé.

6. L'Académie condamne dans l'écriture du temps l'introduction injustifiée d'un zéro devant le nombre des minutes lorsque celui-ci est inférieur à 10. (On ne doit pas écrire 10 h 08 m 30 s mais 10 h 8 m 30 s.)

7. L'Académie rejette l'emploi des termes *alunir, alunissage*, pour désigner l'action de prendre contact ou la prise de contact avec le sol lunaire. Les termes *atterrir, atterrissage* sont suffisants et n'introduisent pas d'ambiguïté. Atterrir désigne l'action de prendre contact avec le sol sans référence à une nature planétaire particulière.

8. Le Comité décide d'orthographier, suivant la règle générale, au pluriel *erratums* (et non pas *errata*). De même on écrira au pluriel *symposiums*.

9. D'une façon générale, dans tous les termes contenant le radical *genèse*, celui-ci doit être orthographié *genèse* et non pas *génèse*.

10. L'emploi du verbe *initier* avec le sens « d'amorcer ou de faire débuter un phénomène ou une réaction chimique » n'est pas admis.

11. L'emploi du terme *densification* pour désigner un processus augmentant la densité d'un matériau est admis. L'adjectif *densifié* et le verbe *densifier* sont également acceptés.

12. L'emploi de l'expression *épaisseur massique* est admis avec le sens « épaisseur d'un matériau définie par référence à une masse fixée par unité de surface ».

13. L'emploi de l'adjectif *pulsé*, entré dans l'usage pour désigner un « état résultant de l'action d'impulsions périodiques ou successives agissant sur des éléments ou grandeurs caractérisant cet état » est admis. L'introduction du verbe *pulser* pour désigner la production d'impulsions périodiques n'est pas acceptée.

14. L'Académie écarte l'emploi des termes *thermostater, thermostaté, thermostatiser* pour désigner dans un appareil l'application d'un dispositif annexe destiné à en régulariser la température. Le mot *thermostat* désignant dans l'usage, soit une enceinte à température constante, soit un dispositif destiné à maintenir la température constante, il est conseillé d'utiliser les termes *thermorégulateur, thermorégulation, thermorégulariser.*

15. Le Comité proscrit l'emploi de l'adjectif *pressurisé* (eau *pressurisée,* cabine *pressurisée*). L'expression *sous pression* doit être utilisée.

16. L'équivalent français du terme *blend* utilisé en spectroscopie est *mélange.* On doit dire *raies mélangées* et non pas *raies blendées.*

17. Le Comité rejette l'emploi du terme *porode* pour désigner une électrode poreuse seule expression acceptable.

18. Le terme *osmopile* proposé pour désigner des piles électriques susceptibles de déceler les odeurs n'est pas admis bien que le terme *osmographe* soit déjà utilisé pour désigner des appareils décelant des odeurs par comparaison de caractères chimiques. Les confusions possibles avec les dérivés du terme osmose conduisent à écarter le terme *osmopile.*

19. L'emploi du terme *performance* pour désigner les résultats maximaux fournis par un appareillage n'est pas admis.

20. Le verbe *transistoriser* et l'adjectif *transistorisé* ne sont pas admis. Il faut écrire *équipé ou monté avec des transistors.*

21. Le mot *tritiation* est adopté pour désigner le remplacement dans une molécule d'un atome d'hydrogène par un atome de tritium.

22. L'Académie n'admet pas l'emploi du mot *titration* utilisé pour remplacer le terme *titrage* qui doit seul être employé.

23. L'emploi du terme *inhibage* est admis avec le sens « mise en œuvre d'un produit ou d'un processus ralentissant ou arrêtant une réaction ». L'état qui en résulte est : l'*inhibition.*

24. L'utilisation en métallographie du terme *gravage* pour désigner un certain type d'attaque électrolytique n'est pas accepté.

25. *Solvate* étant défini : « produit résultant de l'action d'un solvant sur un composé, ce produit étant soluble dans le solvant », ses dérivés *solvater, solvatation* sont admis. Les termes *solvatiser* et *solvatisation* ne sont pas corrects.

26. Le Comité décide les définitions suivantes :

*Relarguer :* Provoquer, par addition d'un sel, la précipitation ou la démixtion d'un composé organique initialement soluble dans l'eau. Les sulfates, les phosphates et les chlorures alcalins sont fréquemment utilisés à cette fin.

*Relargage :* Action de relarguer. Le relargage est d'un usage courant dans le fractionnement des protéines du sérum. On l'emploie également pour isoler les colorants et les savons de leurs solutions aqueuses.

*Relargant :* (nom masculin). Électrolyte capable d'entraîner le relargage des matières organiques.

Les sels dont l'action relargante est la plus efficace sont ceux dont les ions exercent en solution des actions principalement électrostatiques qui attirent vers eux les molécules les plus polaires (eau) et qui provoquent, par réaction, l'expulsion des constituants organiques moins polaires.

27. Les termes *plastisation :* opération amenant un produit à l'état plastique, *plastiser :* revêtir un matériau d'un produit plastique sont admis. Les termes *plastochimie* (chimie des matières plastiques), *plasticien* (technicien des matières plastiques), *plasturgie* (technique de mise en œuvre des matières plastiques), ne sont pas acceptés.

28. Le mot *ligand* proposé pour désigner en chimie certains types de substituants n'est pas admis.

29. L'adjectif *purissime* utilisé quelquefois pour qualifier des produits chimiques industriels n'est pas accepté.

30. L'étude du volcanisme est désignée suivant les auteurs, soit sous le nom de *volcanologie,* soit sous le nom de *vulcanologie.* Le Comité recommande l'emploi du

mot *volcanologie* et d'une façon générale l'utilisation de la racine *vol* pour tous les termes dont la signification est rattachée aux phénomènes volcaniques, la racine *vul* devant être réservée à la terminologie du traitement du caoutchouc ou des substances possédant des propriétés analogues.

31. L'emploi des majuscules devant les noms géographiques composés soit avec des articles, des adjectifs ou des termes géographiques généraux est déterminé par la règle de grammaire générale : ne prennent de majuscules que les noms propres et dans le cas des noms propres composés, les différents éléments constitutifs de ces noms propres. On écrira donc Le Havre, Les Andelys, la Loire-Atlantique, la Grande-Bretagne. On écrira sans majuscule les adjectifs associés à des noms géographiques sans en faire partie intégrante : la basse Seine, l'Europe centrale, le nord canadien, le bassin méditerranéen, etc.

32. L'emploi des symboles d'orientation considérés comme sigles ne peut être admis dans un texte que si le terme correspondant s'y trouve répété un très grand nombre de fois et si son emploi n'introduit pas d'ambiguïté.

33. L'Académie repousse l'introduction du verbe *carter* pour remplacer les expressions *lever une carte topographique ou géologique*, *cartographier une région*.

34. L'emploi de l'adjectif *stationné* dans des expressions telles que « les altitudes des points *stationnés* » pour désigner les lieux où une série de mesures ou d'observations a été effectuée est repoussé. Il est conseillé d'utiliser l'expression *points de station*.

35. Le Comité propose pour équivalent du terme anglais *ripcurrent* l'expression *contre-courant sagittal*.

36. L'emploi du terme *micrographie* avec le sens de « stratigraphie fine » ou de « stratigraphie mise en évidence à l'aide d'organisme microscopiques » n'est pas accepté.

37. En tectonique, l'orthographe *épirogenèse* doit être préférée à *epeirogenèse*.

38. L'emploi du mot *solifluxion* (et non pas soliflucton) avec le sens « glissement ou écoulement de terrain » étant admis, le Comité repousse l'introduction du verbe *solifluer*.

39. L'emploi du terme *saltation* est admis pour désigner « le transport par saccades de certains matériaux sous l'action des forces hydrodynamiques dans les courants ».

40. Le terme *badland* utilisé pour désigner « un terrain argileux fortement raviné » ne peut être accepté.

41. En Géologie, pour indiquer qu'un phénomène s'est produit ou qu'un organisme a vécu vers la fin d'une époque géologique, l'usage tend à utiliser le terme désignant l'étage géologique précédé du préfixe *fini*. D'autres auteurs utilisent dans le même sens le préfixe *tardi* (Exemples : *fini*-pliocène, *tardi*-villafranchien). Le Comité condamne l'emploi de ces constructions et recommande d'écrire, soit le nom de l'étage précédé de l'expression *fin du* (Exemple : *fin du* pliocène), soit de faire suivre le nom de l'étage de l'adjectif *tardif* (Exemple : villafranchien-*tardif*).

42. L'emploi de l'expression *diagramme structurologique* pour désigner certains diagrammes permettant le classement des structures est repoussé. Il faut écrire : *diagrammes structuraux*.

43. L'expression *Cote cantabre* n'est pas acceptée pour remplacer l'expression *Cote cantabrique*.

44. L'orthographe *taxum* (avec au pluriel *taxums*) est adoptée pour le terme désignant une unité systématique. L'orthographe *taxon* ne doit pas être utilisée.

45. Conformément aux conclusions du Comité l'introduction éventuelle du terme *chimiurgie* (ou *chimurgie*) est examinée. Considérant que ce terme n'a été utilisé jusqu'ici qu'avec un sens imprécis et variable et que son emploi ne peut être que source de confusion, l'Académie en rejette l'introduction et décide qu'il n'y a pas lieu de chercher un équivalent.

46. Le mot *nutriment* est admis avec le sens de « substance n'ayant pas besoin de subir de transformation digestive pour être assimilée ». Le nutriment constitue le plus souvent un stade intermédiaire entre l'aliment et le métabolite. L'*aliment*,

substance naturelle ou préparée, après ingestion et transformation dans les opérations digestives donne naissance au *nutriment*. Les transformations ultérieures du nutriment, soit par dégradation, soit par participation à des processus synthétiques conduisent à des produits désignés sous le nom de *métabolites*.

47. L'emploi des termes *supplémenter, supplémentation*, pour désigner un apport complémentaire de substances azotées contenant des acides aminés indispensables aux organismes supérieurs est admis mais ces termes ne doivent être utilisés que dans les textes spécialisés et sans extension.

48. L'emploi du mot *nutritionniste* pour désigner les spécialistes de l'étude de la nutrition est accepté.

49. L'emploi du verbe *détoxifier* et de ses dérivés notamment l'adjectif *détoxifié* pour désigner la modification par voie chimique de la toxicité d'un produit n'est pas admis.

50. L'appellation *produits antinervins* ou plus simplement *antinervins* est adoptée pour désigner une classe de produits sédatifs qui diminuent l'excitabilité des nerfs (et par suite ont une action distincte de celle des tranquillisants).

51. Sur l'emploi du mot *réversion* en génétique :

*a.* le mot *réversion* ne doit plus être utilisé en tant que synonyme du mot atavisme;

*b.* *réversion* doit être utilisé seulement avec les deux acceptions suivantes :

1° pour désigner les mutations *réverses*, mutations se produisant en sens inverse d'une mutation antérieure;

2° pour désigner chez les végétaux les phénomènes de réversibilité : passage de l'état reproductif à l'état végétatif sous l'effet de la substitution de conditions photo-périodiques défavorables à la mise à fleur aux conditions favorables à celle-ci.

52. L'Académie accepte le terme *formicage* avec le sens d' « ensemble de mouvements stéréotypés par lesquels certains oiseaux répandent de l'acide formique sur leurs plumes en appliquant des fourmis sur certains points de leur plumage et en laissant ces insectes pénétrer entre leurs plumes », réservant son emploi au seul cas où il y a application d'acide formique.

53. Le Comité rappelle la distinction qui doit être faite dans l'emploi des verbes *clore* et *clôturer*. *Clore* désigne l'action de fermer complètement. *Clôturer* désigne exclusivement l'opération d'établissement d'une clôture.

54. Le terme *dition* doit être utilisé avec le sens « région ou territoire géographique réservé au travail ou aux recherches d'un spécialiste (explorateur, géographe, géologue, botaniste, etc.) ».

55. Le mot *cancer* désignant l'ensemble des tumeurs malignes et le mot *carcinome* seulement une classe particulière de cancer, il est préférable d'utiliser le mot *cancérologie* de préférence à *carcinologie* pour désigner « l'ensemble des études et connaissances relatives au cancer ».

L'orthographe *cancérogène* est admise de préférence à *cancérigène*.

La séance est levée à 17 h 30 m.

L. B.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 19 FÉVRIER 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

---

## DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Neuilly, Seine, le 12 février 1962, de M. **Joseph Pérès** et celle de M. **Israël Holmgren**, Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, survenue à Stockholm, le 20 septembre 1961. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sur M. **Joseph Pérès** sera lue par M. **Henri Villat** et la notice nécrologique sur M. **Israël Holmgren**, déposée par M. **Robert Debré** en l'une des prochaines séances.

## NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

### *Notice nécrologique sur* Paul Portier (1866-1962); par M. **Léon Binet** (*).

Mes chers Confrères,

La Physiologie est en deuil ! Elle vient de perdre un de ses représentants les plus illustres et notre Compagnie un de ses confrères les plus éminents. Doyen de notre section « Médecine et Chirurgie », **Paul Portier** est pleuré par tous les membres de notre groupe et j'ai reçu l'émouvante mission de retracer devant vous l'étendue, la portée, l'originalité de ses captivants travaux. Si vous m'y autorisez, je voudrais, avant mon exposé, rappeler ici l'opinion de deux de nos anciens confrères : Albert Dastre, son maître, a dit de lui qu'il était un « gentilhomme de science » et, lors de son entrée dans notre Compagnie en 1936, Arsène d'Arsonval nous l'a présenté comme « l'une des plus attachantes figures de savant biologiste »....

De la masse considérable des Ouvrages et des Publications de ce Savant, il nous faudrait dresser une liste fort longue : citons seulement sa thèse

de doctorat en Médecine sur les oxydases et celle de Sciences sur les Insectes aquatiques, son Ouvrage sur la biologie des Lépidoptères et son livre sur la physiologie des animaux marins, dédié à Alfred Lacroix. Signalons son opuscule si curieux et si original sur les « symbiotes » qui fut rapidement épuisé, sans oublier ses deux belles épreuves de *Titres et Travaux scientifiques* qui contiennent une profession de foi que tous les jeunes devraient lire et méditer ! Simplement et successivement, nous rappellerons ici l'œuvre de Paul Portier comme initiateur, avec Charles Richet, de la notion d'anaphylaxie, puis son talent de biologiste, particulièrement dans le domaine de la Physiologie comparée et enfin son rôle de médecin.

1. *L'initiateur et la découverte de l'anaphylaxie.* — Observateur des animaux marins et navigateur, Portier fut le collaborateur et l'ami du Prince Albert I[er] de Monaco. Son attention fut attirée par cet être marin qu'est la physalie, encore appelée galère, frégate, vaisseau de guerre portugais, bonnet flamand. On lui décrit un flotteur muni en haut d'une crête et en bas, de polypes et de filaments pêcheurs. On la présente comme une « trop jolie personne, coquettement vêtue de rose et de bleu et qui réserve à ceux qui la serrent de trop près, une bien cuisante découverte ». C'est sur cette « ortie de mer » que notre Maître devait opérer dans les conditions qu'il nous faut préciser.

Au début de juillet 1901, partait de Toulon le yacht *La Princesse Alice II*, bâtiment de S. A. le Prince de Monaco; le Prince dirigeait les opérations : le Docteur Jules Richard, le Docteur Neveu-Lemaire étaient présents. Fixons notre attention sur l'activité des deux physiologistes du bord : Charles Richet et Paul Portier.

Au début du voyage et durant trois semaines, les pêches sont pauvres, les physalies sont absentes et Charles Richet écrit alors une tragédie qu'il intitule *Circé*. Mais enfin, au début du mois d'août, dans la région des îles du cap Vert, les physalies sont signalées à nos explorateurs biologistes. Alors commence le travail scientifique. On a réuni des animaux d'expérience : pigeons, canards, cobayes, grenouilles. Un matériel restreint a été emporté : mortier, pilon, seringues. On prépare des extraits : les filaments pêcheurs sont broyés dans de l'eau de mer chargée de sable. Après filtration, on obtient un liquide bleu qui est additionné de glycérine. Injectée à un animal, cette préparation déclenche un état d'anesthésie accentué. Un jour, un pigeon fut injecté; abandonné somnolent sur le pont, il fut attaqué par un perroquet. Il se laissa enlever la peau de la tête sans protester : il « dormait et ne disait rien » a écrit P. Portier. Ainsi était mise en évidence l'existence d'une hypnotoxine dans l'extrait exploré.

En rentrant à Marseille, le 19 septembre, Ch. Richet et P. Portier devaient établir un plan de travail qui allait être appliqué au Laboratoire de Physiologie de notre Faculté de Médecine de Paris [1].

Quelques mois plus tard, Richet et Portier reprennent leurs recherches avec un autre animal marin : l'Actinie. Ils en tirèrent une actino-congestine,

qui, explorée sur le Chien, leur fit découvrir le phénomène d'anaphylaxie. On se souvient du chien *Neptune* qui s'écroula sous l'influence d'une *seconde* injection, alors que la même quantité de toxine n'aurait produit chez l'animal neuf que des démangeaisons ou quelques crises d'éternuement. L'anaphylaxie était découverte, l'anaphylaxie étant le contraire de la phylaxie, l'inverse de l'immunité [2].

L'expédition dans les eaux qui environnent les îles du cap Vert représente la première étape des recherches dans ce captivant domaine des maladies par sensibilisation, des maladies allergiques, dont on sait aujourd'hui le nombre, la diversité, le mécanisme, la thérapeutique.

2. *L'observateur et le chercheur dans le domaine de la Physiologie comparée.* — Grand maître de la Physiologie comparée, Portier aborda l'étude de nombreux animaux. A la physiologie des mammifères marins, il a consacré de belles observations concernant le souffle, le sommeil, le tissu adipeux, la température, etc. La biochimie des êtres aquatiques l'a longuement retenu avec ses élèves, dont son fils spirituel qu'est notre confrère, Maurice Fontaine. La bactériologie marine l'a passionné. On sait aussi ses recherches de Cryoscopie dans le milieu interne des êtres marins, à une époque déjà éloignée, et alors que la Physicochimie n'était guère en honneur. Dans le domaine de la Physiologie comparée, ce grand chercheur s'est longuement penché sur les insectes, en étudiant le vol, la respiration, la digestion et, surtout, avec Mme Andrée Drilhon le milieu intérieur, démontrant avec elle la présence de grandes quantités d'acides aminés libres dans leur sang.

Peut-être avons-nous le devoir de rappeler ici quelques-unes de ces scènes de la Physiologie comparée dont il a bien voulu nous parler souvent ?

Chacun connaît le dytique, ce gros insecte brun foncé, plat, ovalaire, long de 3 cm, large de 1,5 cm. Ses pattes postérieures sont transformées en rames dont l'insecte use à grands coups pour se déplacer, et les pattes antérieures se terminent chez le mâle par des lames aplaties munies de ventouses.... Paul Portier a donné une magistrale étude du fonctionnement des voies aériennes de cet insecte, voies protégées à leur ouverture contre l'envahissement de l'eau par un anneau de chitine hydrofuge : cette substance repousse l'eau qui arrive à son contact et l'empêche de pénétrer dans le capillaire trachéen. Mais on ne saurait parler du dytique sans faire allusion à sa larve dont la bouche est fermée par une sorte de valvule, faite de deux replis chitineux s'emboîtant l'un dans l'autre et pouvant laisser passer les liquides, mais non les solides. Une telle disposition anatomique pose ainsi un important problème physiologique d'ordre alimentaire : comment peut se nourrir la larve du dytique ? N'avons-nous pas là un magnifique exemple de « digestion extérieure » qui illustre bien, comme l'a montré Portier, l'importance des ferments d'attaque des sucs digestifs ? ferments sur lesquels il a poursuivi, par ailleurs, de remarquables études (en particulier sur la lactase).

Je connais bien, pour l'avoir décrit ailleurs, son travail sur la ronce. Avec toute la force de son talent d'observateur et aussi la sécurité de son pouvoir de déduction, Portier a parfaitement étudié une chenille, la chenille de *Nepticula* qui vit dans l'épaisseur de la feuille de ronce, se creusant une galerie qui se révèle à l'extérieur par une ligne tranchant par sa coloration pâle sur la teinte verte du reste de la feuille; la chenille n'entame pas les cellules qui constituent les épidermes supérieur et inférieur de la feuille. C'est une chenille « mineuse » qu'on compare en effet à un mineur qui se nourrirait du charbon qu'il désagrège. Or cette chenille qui n'a pas de contact avec l'extérieur, est aseptique : elle ne contient pas de microorganismes, pas de microbes et elle nous apprend que la vie sans microbe est possible.

Les remarques de Portier sur le bain du canard, poursuivies avec Anne Raffy sont universellement connues. On ajoute à l'eau, de la bile de bœuf qui abaisse la tension superficielle de l'eau. Si un canard est placé sur cette eau, celle-ci envahit le plumage, chasse l'air emprisonné entre les plumes : l'oiseau sort alors ruisselant du bain, avec un abaissement de sa température centrale, tandis que, dans les conditions normales, le canard sort de l'eau non mouillé, n'ayant pas subi de modifications thermiques du fait de son bain.

L'épinoche a fixé l'attention de notre Savant et l'a conduit, avec France Gueylard, à de belles expériences. N'est-ce pas en partant des poissons de petites tailles qu'il aboutit à l'étude toxicologique des alcaloïdes ? Cette méthode a été et reste toujours largement appliquée, dans notre laboratoire, avec de bons résultats.

Il me faudrait citer encore les observations dont il me fit part sur la pie bavarde pleine de ruse à l'adresse du chien de garde et sur cette renarde, dite Paméla, dont il vantait longuement l'intelligence.

Un des grands mérites de Paul Portier est d'avoir su passer de la Physiologie animale à la Physiologie humaine et d'avoir désiré, avant tout, faire de la Physiologie comparée *appliquée*. Dans ce domaine, il n'hésita pas à soutenir des conceptions médicales et notre Académie Nationale de Médecine avait tenu à l'appeler dans son sein, il y a 33 ans.

3. *Le Médecin.* — Médecin, Portier étudia les méfaits du bruit, le mal de mer, le rappel à la vie des noyés.... Ses recherches sur le sang des Sélaciens (avec un chiffre énorme d'urée) firent l'admiration de notre maître Charles Achard. Mais surtout il se disait le patron du problème des symbiotes, sujet bien osé pour son époque mais qui fut apprécié et repris par des savants américains (comme nous l'apprend la récente revue générale de Richards et Brooks) et il est l'un des premiers maîtres de la question des avitaminoses, poursuivie en collaboration avec la regrettée Lucie Randoin.

Dans le domaine de la chirurgie, nous devons citer ses expériences sur la régénération de l'appendice cæcal chez le Lapin et pour les médecins,

nous rappellerons ses heureuses conceptions sur le rôle du mouvement dans les phénomènes circulatoires. Écoutez :

Il y a quelques années, avec beaucoup d'élégance, devant l'Académie Nationale de Médecine, il communiquait *sur le plus petit des Cyclostomes* de nos eaux, la Lamproie de Planer, des observations faites à Bar-sur-Seine, dans cette ville qu'il aimait et où il repose aujourd'hui.

Ce Pétromyzonidé (vulgairement appelé perce-pierre) meurt si l'on inhibe ses mouvements : immobilité dans un cylindre de toile métallique qui n'entrave pas ses échanges respiratoires, il succombe en quelques heures par défaillance circulatoire.

Devant le maître de l'Anaphylaxie, devant le représentant illustre de la Physiologie comparée, devant le médecin curieux de tout, on reste confondu par le nombre, la qualité, la répercussion de ses recherches et l'on s'incline bien bas devant un Savant d'une telle valeur.

Destiné d'abord au Ministère des Finances, Paul Portier, dès son tout jeune âge fut attiré par la Biologie. Il devint Professeur à la Sorbonne, Professeur à l'Institut Océanographique, Président de la Société de Biologie, Membre de notre Compagnie et de l'Académie Nationale de Médecine; il était Commandeur de la Légion d'honneur (promotion de la Grande Chancellerie) et il fut un magnifique chef d'École ([3]).

Admirons sans réserve ce grand Maître qui a vécu ici durant plus d'un quart de siècle, et dont la science égalait l'élégante amabilité, la grande modestie et l'extrême bonté.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) Sous la signature de Charles Richet et P. Portier, on trouve un long exposé des expériences réalisées dans le laboratoire de la Princesse Alice qui a pour titre *Recherches sur la toxine des Cœlentérés et les phénomènes d'anaphylaxie.* Il est publié dans le magnifique fascicule (fasc. XCV) des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier* (Imprimerie de Monaco, 1936).

La principauté de Monaco a émis, il y a quelques années, un timbre postal avec les effigies du Prince Albert Ier, de Richet et de Portier.

([2]) Une plaque est posée au Laboratoire de Médecine expérimentale de notre Faculté (l'ancien Laboratoire de Physiologie) pour commémorer cette découverte. P. Portier décida lui-même de l'endroit où elle se trouve, là où il travaillait alors.

([3]) Parmi ses élèves et collaborateurs, nous citerons, en nous excusant de ne pas les citer tous, les noms de Maurice Fontaine, Marcel Duval, Andrée Drilhon, Anne Raffy, France Gueylard, G. Busnel, Eugène Pora (aujourd'hui Professeur à l'Université de Cluj), sans oublier sa fidèle assistante, Mlle de Rorthays qui travailla avec lui durant 45 années.

## *Notice nécrologique sur* Pol Bouin (1870-1962), par M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

Un des pionniers de la Biologie moderne, un maître dans la plus haute et la plus complète acceptation du terme, **Pol Bouin**, s'est éteint le 5 février, loin de nous, en Ardennes, à Vendresse, dans sa maison familiale, à l'âge de 92 ans.

Après une vie universitaire magnifiquement remplie, Pol Bouin s'était retiré dans son pays natal, avec la modestie d'un sage qui, malgré les appels de la renommée, se consacrait dès lors à la vie des siens. Mais son vigoureux esprit n'oubliait point, pour autant, les problèmes auxquels il avait consacré ses généreux efforts. Toujours curieux des progrès de nos connaissances; toujours attentif aux travaux de ses disciples, il gardait avec ces derniers un contact spirituel que sa longue expérience et son jugement sûr et profond rendaient particulièrement précieux.

J'ai cru pouvoir accepter, non sans émotion, de vous parler de lui, parce que je sais qu'un hommage plus autorisé lui sera rendu par l'un de ses plus distingués disciples, notre secrétaire perpétuel, Robert Courrier.

Pol Bouin est né le 11 juin 1870; son père était vétérinaire à Vendresse; observateur attentif des animaux domestiques, ses patients, il était curieux de leur physiologie, et s'en entretenait parfois avec son fils.

Après de brillantes études au Lycée de Charleville, le jeune Bouin s'inscrivit à la Faculté de Médecine de Nancy; l'enseignement d'Auguste Prenant, son aîné de neuf ans, le passionna et lui fit sentir toute la signification biologique des problèmes posés par l'anatomie microscopique, par la structure de la cellule et par l'édification des tissus. Nommé préparateur, puis agrégé auprès de ce Maître, il devait, plus tard, en 1908, lui succéder à la chaire d'Histologie de Nancy, lorsque Auguste Prenant fut nommé à celle de Paris, précédemment occupée par Mathias Duval. Entre temps, P. Bouin avait acquis à la Faculté de Médecine d'Alger, l'expérience de l'enseignement.

Au cours de la grande guerre Pol Bouin occupa, dans le Service de Santé, des postes importants. Après la victoire, il fut nommé à la Faculté de Médecine de Strasbourg où il organisa, aidé par la Fondation Rockefeller, un Institut d'Histologie moderne, C'est là qu'il entreprit magistralement un nouvel ensemble de recherches avec une brillante pléiade de disciples parmi lesquels on doit citer Max Aron, Robert Courrier, Jacques Benoît, Marc Klein, Gaston Mayer, Clavert et d'autres encore.

Pol Bouin fut élu Correspondant de l'Académie des Sciences dans la Section d'Anatomie et Zoologie le 1$^{er}$ février 1932, puis Membre non résidant le 23 avril 1945. Il était Membre de l'Académie de Médecine depuis de longues années.

Replié à Clermont pendant la seconde guerre, il rentrait sitôt après à Strasbourg; mais l'heure de la retraite allait déjà sonner. Le 8 novembre 1946 une émouvante cérémonie jubilaire réunissait autour de lui ses élèves, ses disciples, ses collègues et ses amis pour célébrer son œuvre si étendue et si féconde. C'est en reconnaissance de ses éminents services que Pol Bouin recevait en août 1960 la cravate de Commandeur de la Légion d'honneur, puis, en 1961, la médaille d'or du Centre National de la Recherche Scientifique.

J'essaierai maintenant de retracer, à grands traits, le riche contenu de son œuvre.

C'est à Nancy, dans le laboratoire d'Auguste Prenant, que Pol Bouin a commencé dès 1894, avec une technique rigoureuse comme avec un jugement objectif et sûr, de nombreuses observations d'ordre cytologique portant sur des objets très divers. Son attention devait en effet se porter sur les cellules ganglionnaires de la rétine; les cellules testiculaires et la spermatogenèse des Mammifères et des Myriapodes; les caractères propres aux cellules excrétrices; le centrosome, le centriole et le fuseau achromatique; les mécanismes de la division cellulaire mitotique; etc. Mention spéciale peut être faite des observations et discussions publiées de 1898 à 1905, sur un énigmatique constituant cellulaire, l'ergastoplasme, qui, sous son aspect filamenteux et basophile lui paraissait étroitement lié à l'activité fonctionnelle de la cellule, mais dont la nature si souvent discutée depuis lors devait attendre la Microchimie et la Microscopie électronique pour être plus clairement définie.

Les travaux effectués au Laboratoire de Nancy ont conduit Prenant, Bouin et Maillart à publier en 1904, huit ans après les leçons sur la cellule de Henneguy, une *Cytologie générale*, vaste mise au point des données nouvelles sur les structures cellulaires; puis en 1911, une *Histologie* non moins documentée. Plus tard, en 1939, Pol Bouin publiait ses admirables *Eléments d'Histologie*, présentés avec le constant souci « de faire naître chez l'étudiant (écrivait-il) l'idée explicative qui éclaire la raison d'être des structures ». Retraçant en 1930 la vie et l'œuvre de son maître Auguste Prenant, Pol Bouin avait déjà noté que « l'Histologie ne peut se suffire à elle-même et doit aboutir à la Physiologie »; une autre partie de son œuvre, qu'il me reste à évoquer maintenant, apparaît comme une magistrale illustration de ce principe.

Pol Bouin avait souvent médité les remarques de son père sur le cas si curieux des Mammifères cryptorchides, à la fois puissants et inféconds. En 1895 et 1896, il examinait, sur le conseil de Prenant, quelques cas de dégénérescence cellulaire dans de jeunes testicules; puis, en 1897, il provoquait expérimentalement l'involution des tubes séminifères, pour en analyser le processus. S'associant alors avec son ami, P. Ancel, il entreprenait à partir de 1903 une vaste série de recherches sur la structure et l'histogenèse du testicule, en considérant plus particulièrement la glande interstitielle et son rôle physiologique.

Les résultats obtenus après ligature des canaux déférents s'avéraient comparables à ce qu'on connaissait chez les animaux cryptorchides, et de telles expériences, provoquant l'involution des cellules de lignée séminale, autorisaient à conclure par une double affirmation : *La glande interstitielle a seule dans le testicule une action générale sur l'organisme. L'apparition des caractères sexuels secondaires est sous la dépendance de la glande interstitielle du testicule.* Tels sont les titres de deux Notes publiées aux *Comptes rendus* en 1904.

Parallèlement à ses premières recherches sur le testicule, P. Bouin avait examiné en 1899 et en 1900 la signification des vrais et des faux corps jaunes; puis il distinguait en 1902, « Les deux glandes à sécrétion interne de l'ovaire, la glande interstitielle et le corps jaune ». Mais c'est avec Ancel qu'il entreprenait les recherches expérimentales dont les résultats devaient être, ici encore, d'une haute importance. L'effet des rayons X sur l'ovaire fut utilisé en 1906, et de multiples expériences apportaient en 1908 la démonstration de l'action déterminante exercée par le corps jaune sur le développement de la glande mammaire et sur les divers processus de la gestation.

Les travaux sur le testicule et sur l'ovaire que je viens d'évoquer trop brièvement ouvraient aux expérimentateurs l'un des plus féconds domaines de la Biologie moderne. S'adressant à Pol Bouin lors de la cérémonie jubilaire de 1946, Leriche pouvait lui dire : « Vous avez commencé à tracer avec votre ami Ancel, il y a bientôt un demi-siècle, un sillon très droit, très profond, dans lequel, à mesure que nous avanciez, la moisson se levait drue, riche et sans herbes parasites... Vous avez été le créateur d'une Science nouvelle, aujourd'hui en plein épanouissement, l'Histoendocrinologie ».

Cet éloge donne une mesure du penseur, du savant, du réalisateur. La mesure de l'Homme est donnée par la réponse que lui dictait à la fois sa modestie et son cœur pur et généreux; la voici : « Les plus grandes satisfactions de ma carrière scientifique m'ont été données par les jeunes collaborateurs que j'ai eu la bonne fortune de rassembler autour de moi. Ils m'ont apporté le soutien de leur amitié et une éminente collaboration. Ils ont formé avec leur Maître une famille dont les membres ont été unis par un même culte pour la Science et par une confiante affection ».

## CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Radioélectricité générale vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers.

(Renvoi à la Section de Physique).

Mlle **Jeanne-Marie Bernard** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Roger Heim** présente les volumes déjà parus (1959 à 1961) de la Revue *Pollen et Spores*, publiée par le Muséum national des sciences naturelles, dont il est le Directeur, avec le concours du Centre national de la recherche scientifique, et dirigée par Mme Madeleine Van Campo, directeur de laboratoire à l'École pratique des Hautes études.

M. **Henri Gaussen** adresse en hommage à l'Académie la *Notice de la feuille Tunis-Sfax* de la *Carte internationale du tapis végétal à 1/1 000 000.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **André Léauté** :

*Mesucora* 1961. *Congrès international. Mesure. Contrôle. Régulation. Automatisme.* Paris, du 9 au 15 mai 1961.

A l'occasion de cette présentation, M. **Albert Portevin** exprime le vœu que les entreprises industrielles encouragent les ingénieurs qu'elles emploient à faire de la recherche scientifique.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XCVIII. *Phénomènes de relaxation et de fluage en rhéologie non-linéaire.* Paris, 27 juin-2 juillet 1960.

2° *Comptes rendus des séances de la onzième Conférence générale des poids et mesures.* Paris, 11-20 octobre 1960.

3° *Comité consultatif pour les étalons de mesure des radiations ionisantes auprès du Comité international des poids et mesures. 2e session,* 1960 (22-23 septembre).

4° Collection universitaire de mathématiques. Henri Cabannes. *Cours de mécanique générale.*

5° Traité de physique théorique et de physique mathématique. XV. *Application de l'algèbre moderne à quelques problèmes de physique classiques,* par Maurice Parodi.

6° Études relativistes. *Relativité généralisée. Gravitation,* par Henri Arzeliès. Fascicule I. *Principes généraux; équations d'Einstein. Dynamique et Optique. Repérages non einsteiniens.* Avec une « *Note sur le système Giorgi* ».

7° Monographies de météorologie. A. Perlat et M. Petit. *Mesures en météorologie.*

8° République fédérale du Cameroun. Direction des mines et de la géologie. *Rapport annuel* 1959-1960.

9° Agustin Maria Merck. y Bañon. *Antigua metrologia farmaceutica.*

10° Academia republicii populare romîne. *Flora republicii populare romîne.* Redactor principal : Traian Săvulescu; Redactor al volumului : E. I. Nyárády. VIII.

11° Id. Colectia « teoria probabilitătilor ». II. Octav Onicescu. *Strategia jocurilor cu aplicații la programarea liniară.*

12° Gh. Galbură. *Corpuri de funcții algebrice și varietăți algebrice.*

13° Paul Popescu-Neveanu. *Tipurile de activitate nervoasă superioară la om.*

14° MARIUS NASTA, ALEXANDRU ESKENASY, PAUL NICOLESCU și ELIZA STOICA. *Tumorile bronho-pulmonare* (*Studiu anatomo-clinic și histo-patologic*).

15° Universitetet i Bergen. *Publikasjoner fra Geofysisk Institute*, avd. C. n° 1.

## DÉLÉGATIONS.

M. **CLÉMENT BRESSOU** et **THÉODORE MONOD** sont désignés pour représenter l'Académie à la **PREMIÈRE CONFÉRENCE MONDIALE DES PARCS NATIONAUX** qui se tiendra à Seattle, État de Washington, États-Unis, du 30 juin au 7 juillet 1962, sous les auspices de l'Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS

ARITHMÉTIQUE. — *Systèmes diophantiens linéaires en dilatation* (¹). Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On donne, en fonction des paramètres entiers $n$, $n'$, $n''$, le nombre de solutions de tout système diophantien linéaire, dont le domaine se déduit d'un polygone entier plan par la transformation $X' = nX$, $Y' = n'Y$, $Z' = n''Z$.

*Définitions et notations.* — La transformation $X' = n\,X$, $Y' = n'\,Y$, $Z' = n''\,Z$ est une *dilatation entière*, si OX, OY, OZ sont axes du réseau et que $n$, $n'$, $n''$ sont des entiers positifs. La transformation $Z' = n\,Z$ est une *affinité entière*, si OX, OY, OZ sont axes du réseau et que $n$ est un entier positif. $(a, b)$ ou $(a, b, c)$ *désignent le plus grand commun diviseur* de ces nombres. Les *directeurs d'une droite réticulaire* sont les composantes d'un segment joignant deux points entier consécutifs de cette droite.

Théorème 1. — *Soient* P *un polygone entier*, S *son aire réticulaire*, P′ *le polygone déduit de* P *par la dilatation entière* $X' = n\,X$, $Y' = n'\,Y$ *et* $l$ *la longueur réticulaire d'un côté de* P, *de directeurs* $a$, $b$. *Le nombre de points entiers intérieurs à* P′ *est*

$$i' = Snn' - \frac{1}{2}\sum l\,(an, bn') + 1.$$

L'aire réticulaire de P′ est $S' = S\,n\,n'$. La longueur réticulaire de son périmètre est $L' = \sum l\,(a\,n, b\,n')$, car celle de A′ B′ (provenant du segment AB de composantes $a$, $b$) est $(a\,n, b\,n')$. Or

$$i' = S' - \frac{L'}{2} + 1 \quad ([5], \text{th. } 1).$$

*Remarque.* — Si $b = 0$ et donc $a = 1$, la longueur réticulaire de A′ B′ est $n$. *On convient donc que* $(n, 0) = n$.

*Ex.* 1 : Quel est le nombre N de solutions entières du système

$$2n'X + 3nY < 7nn', \qquad -3n'X + nY < 6nn', \qquad 2nY > n'X, \qquad Y > 0.$$

Le domaine se déduit par la dilatation $X' = n\,X'$, $Y' = n'\,Y$ du quadrilatère entier (0, 0) (2, 1) (— 1, 3) (— 2,0), dont $S = 6{,}5$. D'où

$$N = 6{,}5\,nn' - \frac{1}{2}[(2n, n') + (3n, 2n') + (n, 3n')] - n + 1.$$

*Remarque.* — Pour obtenir le nombre de solutions du système large correspondant, il suffit de remplacer par (+) les deux signes (—) de cette expression.

THÉORÈME 2. — *Soit* P *un polygone entier,* S *son aire réticulaire,* P′ *le polygone déduit de* P *par la transformation à coefficients entiers* $X' = \alpha X + \beta Y$, $Y' = \alpha' X + \beta' Y$ *et* $l$ *la longueur réticulaire d'un côté de* P, *de directeurs* $a$, $b$. *Le nombre de points entiers intérieurs à* P′ *est*

$$i' = S\,|\alpha\beta' - \alpha'\beta| - \frac{1}{2}\sum l(\alpha a + \beta b,\ \alpha' a + \beta' b) + 1,$$

Car l'aire et le périmètre réticulaires de P′ sont $S\,|\alpha\beta' - \alpha'\beta|$ et $\sum l(\alpha a + \beta b,\ \alpha' a + \beta' b)$.

LEMME 1. — *L'affinité entière* $Z' = nZ$ *multiplie par* $(a, b, n)$ *la longueur réticulaire de tout segment d'une droite de directeurs* $a$, $b$, $c$.

Car $(a, b, nc) = (a, b, n)$, puisque $(a, b, c) = 1$.

LEMME 2. — *L'affinité entière* $Z' = nZ$ *multiplie par* $(c, n)$ *l'aire réticulaire de toute portion du plan* $aX + bY + cZ = d$, *où* $(a, b, c) = 1$.

Soit S′ l'aire réticulaire provenant de S par l'affinité et $S_z$ l'aire de la projection de S sur XOY. On sait que $S = S_z/c$ ([8], th. 1). Après l'affinité l'équation du plan est $naX + nbY + cZ = nd$, ou, après réduction de l'équation par $(c, n)$, $n'aX + n'bY + C'Z = n'd$, avec $(n'a, n'b, c') = 1$. Donc $S' = S_z/c' = S(c, n)$.

LEMME 3. — *La dilatation entière* $X' = nX$, $Y' = n'Y$, $Z' = n''Z$ *multiplie par* $(a, n'n'', b, n''n, cnn')$ *l'aire réticulaire de toute région du plan* $aX + bY + cZ = d$, *où* $(a, b, c) = 1$.

Soient S, S′ les aires réticulaires de la région et de sa transformée et $S_z$, $S_z$ celles de leurs projections sur XOY. $S'_z = nn'S_z = nn'cS$. Par la dilatation le plan devient $n'n''aX + n'nbY + nn'cZ = nn'n''d$. Après réduction de l'équation par $D = (an'n'', bnn'', cnn')$, les coefficients de X, Y, Z sont premiers entre eux et le coefficient de Z est $nn'c/D$. Donc $S' = D\,S'_z/nn'c = SD$.

THÉORÈME 3. — *Soit* S *l'aire réticulaire d'un polygone entier* P *du plan* $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = \delta$, *où* $(\alpha, \beta, \gamma) = 1$. *Soit* $l$ *la longueur réticulaire d'un côté de* P, *de directeurs* $a$, $b$, $c$, *et* $P_n$ *le polygone déduit de* P *par l'affinité entière* $Z' = nZ$. *Le nombre de points entiers intérieurs à* $P_n$ *est la fonction de période* $\gamma$

$$i_n = S(\gamma, n) - \frac{1}{2}\sum l(a, b, n) + 1.$$

Car $P_n$ est un polygone entier d'aire et de périmètre réticulaires $S(\gamma, n)$ et $\sum l(a, b, n)$. $\gamma$ est la période de $i_n$, car $(a, b)$ divise $\gamma$. En effet, $a\alpha + b\beta + c\gamma = 0$. Donc $(a, b)$ divise $\gamma c$ et est premier avec $c$, puisque $(a, b, c) = 1$.

*Ex.* 2 :

$$3nX + 8nY - 6Z = 0, \qquad 3X + 2Y < 60, \qquad X > 0, \qquad Y > 0.$$

Le domaine est déduit par l'affinité $Z' = n\,Z$ du triangle entier

$$T\,(0, 0, 0)\,(0, 30, 40)\,(20, 0, 10),$$

dont $S = S_z/6 = 50$ et dont les côtés, chacun de longueur réticulaire 10, ont pour directeurs 2, 3, 3 et 2, 0, 1 et 0, 3, 4. Donc en remarquant que $(2, 3, n) = 1$, $(2, 0, n) = (2, n)$, $(0, 3, n) = (3, n)$

$$N = 50\,(6, n) - 5[(2, n) + (3, n)] - 4 \quad (^2).$$

THÉORÈME 4. — *Soit* S *l'aire réticulaire d'un polygone entier* P *du plan* $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = \delta$, *où* $(\alpha, \beta, \gamma) = 1$. *Soit* $l$ *la longueur réticulaire d'un côté de* P, *de directeurs* $a$, $b$, $c$ *et* P' *le polygone déduit de* P *par la dilatation entière* $X' = n\,X$, $Y' = n'\,Y$, $Z' = n''\,Z$. *Le nombre de points entiers intérieurs à* P' *est*

$$i' = S\,(\alpha n' n'', \beta n'' n, \gamma n n') - \frac{1}{2}\sum l\,(na, n'b, n''c) + 1 \quad (^3).$$

Car $\sum l\,(n\,a, n'\,b, n''\,c)$ et $S\,(\alpha\,n'\,n'', \beta\,n''\,n, \gamma\,n\,n')$ sont le périmètre et l'aire réticulaires de P' (lemme 3).

*Ex.* 3 :

$$3n'n''X + 8nn''Y - 6nn'Z = 0, \qquad 3n'X + 2nY < 60nn', \qquad X > 0, \qquad Y > 0.$$

Le domaine est déduit du triangle T (Ex. 2) par la dilatation entière $X' = n\,X$, $Y' = n'\,Y$, $Z = n''\,Z$. Comme $(2\,n, 0, n'') = (2\,n, n'')$ et $(0, 3\,n', 4\,n'') = (3\,n', 4\,n'')$,

$$N = 50\,(3n'n'', 8n''n', 6nn') - 5[(2n, 3n', 3n'') + (2n, n'') + 3n', 4n'')] + 1.$$

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) Suite des Notes [39], [8], [5], *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1183; 242, 1956, p. 1844; 241, 1955, p. 686.

(2) Autre expression : $N = 36 + 45\,\varepsilon_2 + 90\,\varepsilon_3 + 100\,\varepsilon_6$, où $\varepsilon_k = 1$ ou 0 suivant que $n$ est divisible par $k$ ou non.

En effet,

$$(2, n) = 1 + \varepsilon_2, \qquad (3, n) = 1 + 2\varepsilon_3, \qquad (6, n) = 1 + \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_6.$$

(3) Pour $n = n' = n''$ on retrouve le $i'$ du polygone déduit de P par l'homothétie (O, $n$),

$$i' = Sn^2 - \frac{n}{2}\sum l + 1.$$

THÉORIE DES GRAPHES. — *Caractérisation des graphes non orientés dont on peut orienter les arêtes de manière à obtenir le graphe d'une relation d'ordre.* Note (*) de M. **Alain Ghouila-Houri**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Les graphes de relations d'ordres ont des propriétés intéressantes qui ne font pas intervenir l'orientation des arêtes (chromatisme, stabilité interne, etc.). Il paraît donc intéressant de pouvoir reconnaître ces graphes sans connaître l'orientation de leurs arêtes. C. Berge et A. J. Hoffman ont énoncé à ce sujet une conjecture, qui est exacte, comme il est démontré ici.

Soit un graphe non orienté $G = (X, U)$. Les éléments de U, appelés arêtes de G, sont, rappelons-le, des parties à deux éléments de l'ensemble des sommets X. Orienter G, c'est choisir, pour chaque arête $\{a, b\}$, un et un seul des couples $(a, b)$ et $(b, a)$. Soit V l'ensemble des couples ainsi choisis : nous disons que l'orientation V est *transitive* si

$$(a, b) \in V \text{ et } (b, c) \in V \Rightarrow (a, c) \in V;$$

qu'elle est *quasi transitive* si

$$(a, b) \in V \text{ et } (b, c) \in V \Rightarrow \{a, c\} \in U.$$

Toute orientation transitive est *a fortiori* quasi transitive.

Lemme. — *S'il existe une orientation quasi transitive de* G, *il existe également une orientation transitive de* G.

Nous allons supposer que le lemme est vrai pour $|X| < n$ et considérer un graphe non orienté $G = (X, U)$ ayant $|X| = n$ sommets et possédant une orientation quasi transitive V. Remarquons que si trois sommets $a$, $b$, $c$ vérifient $(a, b) \in V$, $(b, c) \in V$ et $(c, a) \in V$, tout autre sommet de G est relié à 0,2 ou 3 de ces sommets.

Si l'orientation V n'est pas transitive, il existe trois sommets $x_1$, $x_2$, $x_3$ vérifiant $(x_1, x_2) \in V$, $(x_2, x_3) \in V$ et $(x_3, x_1) \in V$. Deux cas se présentent alors :

*Premier cas.* — Tout sommet différent de $x_1$, $x_2$ et $x_3$ et relié à l'un deux est relié à tous. Supprimons alors $x_2$ et $x_3$, et donnons une orientation transitive au sous-graphe obtenu (cela est possible d'après l'hypothèse de récurrence); si nous orientons ensuite chaque arête $\{x, x_2\}$ ou $\{x, x_3\}$, $x$ étant différent de $x_1$, $x_2$ et $x_3$, de la même façon que $\{x, x_1\}$, et si nous orientons de manière transitive le triangle formé par $x_1$, $x_2$ et $x_3$, nous obtenons finalement une orientation transitive pour G.

*Deuxième cas.* — Il existe au moins un sommet différent de $x_1$, $x_2$ et $x_3$ relié à deux d'entre eux, mais pas au troisième, par exemple à $x_2$ et $x_3$, mais pas à $x_1$. Soit alors A l'ensemble des sommets différents de $x_2$ et $x_3$

reliés à ces deux sommets, soit W l'ensemble des parties à deux éléments de A qui ne sont pas des arêtes de G, et soit C la composante connexe contenant $x_1$ dans le graphe (A, W) : on a $|C| > 1$.

Tout élément $c \in C$ vérifie $(c, x_2) \in V$ et $(x_3, c) \in V$. Montrons que tout sommet n'appartenant pas à C et relié à l'un des sommets de C est nécessairement relié à tous les sommets de C. En effet, soient $x \notin C$, $a$, $b \in C$; si $x$ est relié à $a$, il est nécessairement relié à $x_2$ ou à $x_3$ : $x$ est alors relié à $b$, sans quoi l'on aurait $x \in A$ et $\{x, b\} \in W$, d'où $x \in C$, ce qui est absurde.

Il suffit maintenant d'orienter de manière transitive le sous-graphe de G engendré par C d'une part, le sous-graphe obtenu en supprimant les sommets de C autres que $x_1$ d'autre part, et d'orienter toute arête $\{x, x'\}$, avec $x \notin C$ et $x' \in C$, de la même façon que $\{x, x_1\}$, pour obtenir une orientation transitive de G.

THÉORÈME. — *Soit un graphe non orienté* $G = (X, U)$, *et soit* $\overline{G}$ *le graphe non orienté obtenu en prenant pour sommets les couples* $(a, b)$ *vérifiant* $\{a, b\} \in U$, *et en reliant tout sommet* $(a, b)$ *au sommet* $(b, a)$ *et aux sommets* $(b, c)$ *tels que* $\{a, c\} \notin U$. *Pour que* G *possède une orientation transitive, il faut et il suffit que* $\overline{G}$ *soit bichromatique* (*c'est-à-dire n'admettre pas de cycle de longueur impaire*).

1° Si V est une orientation transitive de G, V est dans $\overline{G}$ un ensemble de sommets stable intérieurement, et l'ensemble des sommets de $\overline{G}$ qui n'appartiennent pas à V est également stable intérieurement, donc $\overline{G}$ est bichromatique.

2° Inversement, si $\overline{G}$ peut être colorié en deux couleurs, rouge et noir, l'ensemble V des sommets de $\overline{G}$ colorés en rouge est une orientation quasi transitive de G. D'après le lemme précédent, G possède alors une orientation transitive.

C. Q. F. D.

(*) Séance du 12 février 1962.

MÉCANIQUE. — *Sur la résonance non linéaire.*
Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note est étudié le comportement d'un oscillateur non linéaire soumis à l'action d'une force périodique synchrone; quelquefois ce problème est désigné comme *la résonance non linéaire exacte de l'ordre* 1.

La méthode stroboscopique, en réduisant le problème à la discussion algébrique, permet d'approfondir cette question. Dans la suite nous nous bornerons à la première approximation qui suffit pour quelques conclusions d'ordre général.

Nous étudierons l'équation différentielle de la forme

$$\text{(A)} \qquad \ddot{x} + (a + cx^2)\,\dot{x} + x = \gamma \sin(\delta - t),$$

où $a$, $c$ et $\gamma$ sont des petits nombres de même ordre de grandeur dont $\gamma$ est positif; $a$ et $c$ peuvent être, soit positifs, soit négatifs; $\delta$ est une constante positive; nous n'étudierons pas ici le cas asymptotique quand $\gamma$ est fini.

Il y a quatre cas à étudier, à savoir : (1) $a > 0$, $c > 0$; (2) $a < 0$, $c < 0$; (3) $a > 0$, $c < 0$; (4) $a < 0$, $c > 0$. Dans le cas (1) il s'agit d'un oscillateur à l'amortissement positif; dans le cas (2), c'est un oscillateur à l'amortissement négatif; le cas (3) caractérise un oscillateur instable avec le portrait de phase : SI [*voir* (1)] et (4) se rapporte au cas classique : l'oscillateur de Van der Pol (avec le portrait de phase : IS).

Le système stroboscopique correspondant à (A) est

$$\text{(B)} \qquad \frac{dr}{d\tau} = -\sigma[r^3 + pr - q\cos(\varphi - \delta)] = \mathrm{R}(r, \varphi); \qquad \frac{d\varphi}{d\tau} = -\frac{\Gamma}{2r}\sin(\varphi - \delta) = \Phi(r, \varphi);$$

où

$$r = \sqrt{x^2 + \dot{x}^2} \qquad \psi = \operatorname{arctg}\frac{\dot{x}}{x};$$

$\varphi$ est la variation de $\psi$ après une période $2\pi$; C, A et $\Gamma$ sont respectivement $a$, $c$ et $\gamma$ divisés par $\mu$, — le paramètre de la solution par la série;

$$p = \frac{4\mathrm{A}}{\mathrm{C}}; \qquad q = \frac{4\Gamma}{\mathrm{C}}, \qquad \sigma = \frac{c}{8}$$

et $\tau$ est le « temps stroboscopique ».

Il suffit de rappeler que la méthode utilise l'existence d'un point singulier stable de (B) comme le critère de l'existence d'une solution périodique (oscillation) stable de (A). En suivant ce procédé, on aboutit à l'équation caractéristique

$$\text{(C)} \qquad \mathrm{S}^2 + \left[\sigma(3r_0^2 + p) + \frac{\Gamma}{2r_0}\cos(\varphi_0 - \delta)\right]\mathrm{S} + \left[\frac{\Gamma\sigma}{2r_0}(2r_0^2 + p)\cos(\varphi_0 - \delta)\right] = 0.$$

Il est visible que pour le point singulier stable on doit avoir

$$\sin(\varphi_0 - \delta) = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \cos(\varphi_0 - \delta) = \pm 1.$$

Le problème revient ainsi à établir les conditions pour que les deux parenthèses carrées de (C) soient positives, $r_0$ et $\varphi_0$ étant les racines de

$$R(r_0, \varphi_0) = \Phi(r_0, \varphi_0) = 0.$$

Nous commencerons l'étude par les cas où le trinome cubique de (B) n'a qu'une seule racine réelle; cela a lieu quand $\Delta = (|p^3|/27) - (q^2/4) < 0$; nous appellerons ces cas comme appartenant à la classe (I). On a à étudier les quatre cas suivants :

Dans le cas I (1) ($a > 0, c > 0, \sigma > 0, p > 0, q > 0$), si l'on prend $\cos(\varphi_0 - \delta) = +1$ on trouve que les deux parenthèses carrées dans (C) sont positives; on a ainsi le régime de la résonance stable avec l'amplitude $r_0$ et la phase $\varphi_0 = \delta$; ici il n'y a pas d'autres conditions à remplir. Pour $\cos(\varphi_0 - \delta) = -1$, on a une racine réelle négative : $-|r_0|$ et (C) montre qu'on a exactement la même expression pour $|r_0|$, la seule différence étant dans la phase qui est $\varphi_0 = \delta + \pi$.

Comme le régime est le même, la question de la phase ne dépend que de conditions initiales.

Dans le cas I (2) ($a < 0, c < 0, \sigma < 0, p > 0, q < 0$), on trouve qu'il n'y a pas de stabilité ni pour $\cos(\varphi_0 - \delta) = +1$ ni pour $-1$. Cela est à prévoir, car l'amortissement étant partout négatif, l'oscillation autopériodique grandit indéfiniment tandis que l'oscillation hétéropériodique reste fixe en sorte que les deux ne peuvent pas fusionner pour donner naissance à l'oscillation unique de la résonance.

Dans le cas I (3) ($a > 0, c < 0, \sigma < 0, p < 0, q < 0$), le facteur $(3r_0^2 - |p|)$ reste positif comme on le voit aisément de la forme de la racine réelle. En procédant comme avant, on trouve que pour $\cos(\varphi_0 - \delta) = +1$ il n'y a pas de stabilité, mais pour $-1$ la stabilité peut être obtenue si $(3r_0^3 - |p|r_0 - (\Gamma/2|\sigma|)) < 0$; on se rend compte de cela si l'on se souvient qu'on a ici la configuration : SI en sorte qu'il peut y avoir stabilité si $r_0$ est suffisamment petit pour que le régime reste à l'intérieur du cycle instable [comparer au cas I (1)].

Finalement, pour I (4) ($a < 0, c > 0, \sigma > 0, p < 0, q > 0$), on constate que pour $\cos(\varphi_0 - \delta) = +1$ le régime est stable avec la phase $\varphi_0 = \delta$ sans aucune autre condition supplémentaire, mais pour $\cos(\varphi_0 - \delta) = -1$, le régime stable est encore possible sous la même condition comme dans le cas I (3).

Les cas de la classe II ($\Delta > 0$) sont plus nombreux; d'abord, parce qu'il y a trois racines réelles et aussi parce que le facteur $(3r_0^2 - |p|)$, qui était toujours positif pour les cas de la classe (I), peut être ici négatif. De cette façon, dans la classe (II) il y a 24 cas à étudier (au lieu de 4) mais le procédé reste le même.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) N. MINORSKY, *Cahier de Physique*, n° 113, juillet 1960, p. 257.

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Extension de la méthode de Fourier aux opérateurs non linéaires, approximation linéaire optimale.* Note de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Francis Perrin.

Un opérateur non linéaire, ne dépendant pas explicitement du temps, peut être approché localement par un opérateur différentiel linéaire d'ordre $n$, à coefficients constants. Cette méthode d'approximation généralise au domaine des opérateurs la méthode de Fourier : l'équation linéaire d'ordre $n$ joue, relativement à l'opérateur non linéaire donné, le même rôle qu'une série de Fourier limitée au $n^{\text{ième}}$ harmonique, relativement à une fonction.

Nous avons vu, dans un travail antérieur [1], qu'il est commode d'étendre aux transformations non linéaires une méthode couramment utilisée dans le domaine linéaire, consistant à considérer toute fonction $x(t)$ et sa transformée $y(t)$ comme deux *vecteurs*, désignés habituellement par $|x\rangle$ et $|y\rangle$. La loi de correspondance donnée entre $x(t)$ et $y(t)$ définit alors la transformation de l'espace vectoriel (X) dont les éléments sont les vecteurs $|x\rangle$ en un espace vectoriel (Y) d'éléments $|y\rangle$. Il est fréquent, en Physique, qu'une telle transformation soit introduite par un quadripôle, qui fait correspondre à tout signal d'entrée $x(t)$ un signal de sortie $y(t)$. Même lorsque la loi est obtenue par une voie moins directe, l'utilisation théorique d'un tel quadripôle est commode.

La loi de correspondance entre les vecteurs $|x\rangle$ de l'espace (X) et les vecteurs $|y\rangle$ de l'espace (Y) a été représentée par

$$|y\rangle = \mathrm{H}\,|x\rangle \qquad \text{(H, opérateur linéaire ou non linéaire)}$$

et nous avons vu que la non-linéarité de la transformation se traduit par une « distorsion » de l'espace transformé. Nous avons vu aussi qu'il est souvent possible d'approcher localement cet espace « distordu » par un espace sans distorsion, ce qui conduit à remplacer l'opérateur non linéaire H par une approximation linéaire locale $\mathcal{H}$. Nous supposerons dans la suite que la transformation non linéaire H ne fait pas intervenir explicitement le temps.

1. *Approximation linéaire optimale, généralisation aux opérateurs de la méthode de Fourier.* — La recherche de la meilleure approximation linéaire locale généralise la méthode d'approche de Fourier. En effet, la méthode de Fourier revient à approcher le vecteur $|f\rangle$ représentatif d'une fonction $f(t)$ par un vecteur $|s\rangle$ (somme d'un nombre limité de vecteurs de bsse) de telle sorte que la norme du vecteur $|\xi\rangle = |f\rangle - |s\rangle$ soit minimale. Ici, nous approcherons localement, c'est-à-dire au voisinage d'un point $|y_0\rangle = \mathrm{H}\,|x_0\rangle$ de l'espace « distordu », l'opérateur non linéaire H par un opérateur linéaire $\mathcal{H}$, de la forme

$$\mathcal{H}(\lambda_0, \lambda_1, \ldots, \lambda_n) = \lambda_n \frac{d^n}{dt^n} + \lambda_{n-1} \frac{d^{n-1}}{dt^{n-1}} + \ldots + \lambda_2 \frac{d^2}{dt^2} + \lambda_1 \frac{d}{dt} + \lambda_0.$$

L'ordre de cet opérateur différentiel dépend de l'approximation désirée, et $\lambda_0, \lambda_1, \ldots, \lambda_n$, sont des coefficients constants que nous déterminerons en adoptant pour approximation linéaire optimale celle pour laquelle la norme du vecteur $|\xi_0\rangle = [\mathrm{H} - \mathcal{H}]\,|x_0\rangle$ est minimale, ce qui s'exprime par les $n$ équations

$$\frac{\partial}{\partial\lambda_0}\mathrm{N}\,|\xi_0\rangle = \frac{\partial}{\partial\lambda_1}\mathrm{N}\,|\xi_0\rangle = \ldots = \frac{\partial}{\partial\lambda_n}\mathrm{N}\,|\xi_0\rangle = 0.$$

On en déduit les $n$ coefficients cherchés.

2. *Application à la loi* $y = \ddot{x} + \alpha\dot{x} + \omega_0^2\,[x + \varepsilon g(x)]$. — $g(x)$, fonction non linéaire donnée. Les coefficients sont constants, $\varepsilon$ est supposé petit.

$x_0(t)$ étant une fonction donnée, définie sur l'intervalle (o, T), nous nous proposons d'approcher cette loi non linéaire par une loi linéaire de la forme

$$y_{02} = \ddot{x}_0 + \alpha\dot{x}_0 + \lambda x_0.$$

On a dans ce cas (les symboles surlignés désignant des moyennes temporelles) :

$$\xi_0 = [\mathrm{H} - \mathcal{H}]\,x_0 = (\omega_0^2 - \lambda)\,x_0 + \varepsilon\omega_0^2\,g(x_0),$$

$$\mathrm{N}\,|\xi_0\rangle = \frac{1}{\mathrm{T}}\int_0^{\mathrm{T}} \xi_0^2(t)\,dt \simeq (\omega_0^2 - \lambda)^2\,\overline{x_0^2} + 2\varepsilon\omega_0^2\,(\omega_0^2 - \lambda)\,\overline{x_0 g(x_0)},$$

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\,\mathrm{N}\,|\xi_0\rangle = -2\,(\omega_0^2 - \lambda)\,\overline{x_0^2} - 2\varepsilon\omega_0^2\,\overline{x_0 g(x_0)} = 0,$$

d'où

$$\lambda = \omega_0^2\left[1 + \varepsilon\,\frac{\overline{x_0 g(x_0)}}{\overline{x_0^2}}\right].$$

La qualité de l'approximation dépend de l'ordre de la loi linéaire adoptée (ici 2). D'autre part, la forme de la fonction $x_0(t)$, c'est-à-dire le point de l'espace au voisinage duquel est effectuée l'approximation, peut souvent être définie par les conditions d'utilisation physique du système étudié. La méthode utilisée par S. H. Crandall dans le cas d'un signal aléatoire [2] entre dans le cadre de cette théorie générale.

3. *Application à la loi* $y = \ddot{x} + \mu\,(x^2 - 1)\,\dot{x} + x$. — Le coefficient $\mu$ est supposé constant et petit.

On se proposera ici d'approcher cette loi non linéaire par une loi linéaire de la forme

$$y_{02} = \ddot{x}_0 + \lambda\dot{x}_0 + x_0.$$

On a alors

$$\xi_0 = \mu x_0^2\,\dot{x}_0 - (\mu + \lambda)\,\dot{x}_0,$$

$$\mathrm{N}\,|\xi_0\rangle \simeq \lambda^2\,\overline{\dot{x}_0^2} - 2\lambda\mu\,\overline{(x_0^2 - 1)\,\dot{x}_0^2},$$

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\mathrm{N}\,|\xi_0\rangle = 2\lambda\,\overline{\dot{x}_0^2} - 2\mu\,\overline{(x_0^2 - 1)\,\dot{x}_0^2} = 0.$$

d'où

$$\lambda = \mu\,\frac{\overline{(x_0^2 - 1)\,\dot{x}_0^2}}{\overline{\dot{x}_0^2}}.$$

Si l'on choisit pour $x_0(t)$ la fonction particulière $x_0 = a \sin \omega_0 t \, (0 < t < T)$, on obtient

$$\lambda = \mu \left( \frac{a^2}{4} - 1 \right).$$

La loi linéaire approchée se confond alors avec celle qu'on obtient par la méthode du premier harmonique, à laquelle notre théorie fournit une base rigoureuse.

(1) A. Blaquière, *Symposium sur les vibrations non linéaires*, Institut de Mathématiques de l'Académie des Sciences de l'Ukrainiene S. S. R., Kiev, 1961.

(2) S. H. Crandall, *Random Vibration of Systems with Non linear Restoring Forces*, Rapport AFOSR 708, 1961, M. I. T. Cambridge, Massachusetts.

*(Faculté des Sciences de l'Université de Paris, Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité.)*

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'unicité des solutions des équations de la magnétohydrodynamique.* Note (*) de M. **David E. Edmunds**, présentée par M. Jean Leray.

On établit une condition suffisante pour l'unicité des solutions faibles des équations de la magnétohydrodynamique en dimension 3.

Les problèmes de l'existence et de l'unicité des solutions faibles des équations de Navier-Stokes ont été étudiés par plusieurs auteurs; *voir* par exemple ([1])-([5]). Ici on obtient un théorème d'unicité dans une classe des solutions faibles des équations de la magnétohydrodynamique, ce qui généralise le théorème de Prodi ([4]). On a déjà établi un théorème d'existence ([6]).

Soit $\Omega$ un ouvert de $R^3$; on considère dans $\Omega$ des fonctions à valeurs réelles; $\underline{L}^p(\Omega)$ est l'espace des fonctions $f=(f_1, f_2, f_3)$ avec $f_i \in L^p(\Omega)$; si $f \in \underline{L}^p(\Omega)$, on écrit

$$|f|_{L^p} = \left(\int_\Omega |f(x)|^p\,dx\right)^{\frac{1}{p}}, \qquad |f(x)| = (f_1^2+f_2^2+f_3^2)^{\frac{1}{2}};$$

si $f$, $g \in \underline{L}^2(\Omega) \equiv H$ on écrit

$$(f, g) = \sum_{i=1}^{3}\int_\Omega f_i g_i\,dx, \qquad |f| = |f|_{\underline{L}^2(\Omega)} = (f, f)^{\frac{1}{2}};$$

on désigne par $\mathcal{N}(\Omega)$ l'ensemble des fonctions $f=(f_1, f_2, f_3)$ à support compact dans $\Omega$, qui sont continues avec leurs premières dérivées, et telles que

$$\sum_{i=1}^{3} D_i f_i = 0, \qquad D_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_i};$$

on désigne par $N'(\Omega)$ le complété de $\mathcal{N}(\Omega)$ muni de la topologie induite par la norme

$$\left(|f|^2 + \sum_{i=1}^{3}\left|\frac{\partial f}{\partial x_i}\right|^2\right)^{\frac{1}{2}};$$

si $f$, $g \in \underline{N}'(\Omega)$ on écrit

$$((f, g)) = \sum_{i,j=1}^{3}\int_\Omega (D_i f_j)(D_i g_j)\,dx, \qquad \|f\|^2 = ((f, f));$$

si $f$, $g$, $h \in N'(\Omega)$ on écrit

$$b(f, g, h) = \sum_{i,j=1}^{3}\int_\Omega f_i (D_i g_j)\, h_j\,dx;$$

on désigne par $N(\Omega)$ l'adhérence de $\mathcal{N}(\Omega)$ dans H; si B est un espace de Banach, on désigne par $L^p(0, T; B)$, $1 \leq p \leq \infty$, l'espace des (classes de) fonctions de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable sur (o, T), à valeurs dans B.

On considère des fonctions $u(t)$, $h(t)$ vérifiant

$$(1) \qquad u(t),\ h(t) \in L^2(0, T; N'(\Omega)),$$

$$(2) \quad \int_0^T \left\{ -\left(u(t), \frac{dv}{dt}\right) + \nu((u(t), v(t))) + b(u(t), u(t), v(t)) - \mu b(h(t), h(t), v(t)) \right\} dt = \int_0^T (f(t), v(t))\, dt + (a_1, v(0)),$$

$$(3) \quad \int_0^T \left\{ -\left(h(t), \frac{dv}{dt}\right) + \lambda((h(t), v(t))) + b(u(t), h(t), v(t)) - b(h(t), u(t), v(t)) \right\} dt = (a_2, v(0)),$$

où $\lambda > 0$, $\nu > 0$, $\mu > 0$ sont des constantes, $f$ est donnée dans $L^2(0, T; H)$ et $a_1(x)$, $a_2(x)$ (les valeurs initiales) sont données dans $N(\Omega)$, les relations (2), (3) devant avoir lieu pour toute fonction $v(t)$ telle que

$$(4) \quad \begin{cases} v \text{ est continue à valeurs dans } N'(\Omega),\ v \text{ est nulle dans un voisinage de T, et} \\ dv/dt \in L^2(0, T; N(\Omega)). \end{cases}$$

Les fonctions $u(t)$, $h(t)$ constituent une solution faible des équations de la magnétohydrodynamique.

LEMME. — *Soient $u$, $h$; $u'$, $h'$ deux solutions vérifiant* (1), (2), (3) *pour toute fonction $v$ vérifiant* (4). *Alors, pour presque tout* $\eta \in (0, T)$,

$$(5) \quad \frac{1}{2}[\,|w(\eta)|^2 + \mu\,|k(\eta)|^2] + \nu\int_0^\eta \|w(t)\|^2\, dt + \mu\lambda \int_0^\eta \|k(t)\|^2\, dt - \int_0^\eta b(w, w, u)\, dt + \mu \int_0^\eta [b(w, h, k) + b(k, k, u) - b(k, h, w)]\, dt = 0.$$

où $w = u' - u$, $k = h' - h$.

C'est une généralisation immédiate du lemme 2 de [4].

THÉORÈME. — *Si $u$, $h$ vérifient* (1), (2), (3) *pour toute fonction $v$ vérifiant* (4), *et s'il existe un nombre $p$, $3 < p \leq \infty$, tel que*

$$u,\ h \in L^{\frac{2p}{p-3}}(0, T; L^p(\Omega)),$$

*$u$ et $h$ sont uniques.*

En effet, soient $u'$, $h'$ une deuxième solution. Si l'on pose $w = u' - u$, $k = h' - h$, on a

$$|b(w, w, u)| \leq c_1 \mu_1 \|w\|^2 + d_1 |w|^2\, |u|_{L^p(\Omega)}^{\frac{2p}{p-3}},$$

$$|b(k, k, u)| \leq c_2 \mu_2 \|k\|^2 + d_2 |k|^2\, |u|_{L^p(\Omega)}^{\frac{2p}{p-3}},$$

$$|b(w, h, k) - b(k, h, w)| \leq c_3 \mu_3 \|w\|^2 + c_4 \mu_4 \|k\|^2 + d_3 |k|^2\, |h|_{L^p(\Omega)}^{\frac{2p}{p-3}} + d_4 |w|^2\, |h|_{L^p(\Omega)}^{\frac{2p}{p-3}},$$

où les $\mu_i > 0$ sont des constantes quelconques, les $c_i > 0$ sont des constantes qui dépendent sur $p$, et les $d_i > 0$ sont des constantes qui dépendent sur $p$ et sur les $\mu_i$ [*voir* par exemple, (4)]. Alors, d'après (5),

$$\frac{1}{2}[|w(\eta)|^2 + \mu|k(\eta)|^2] \leq (c_1\mu_1 - \nu + \mu c_3 \mu_3)\int_0^{\eta} \|w\|^2\,dt + (c_2\mu_2 - \lambda + c_4\mu_4)\,\mu\int_0^{\eta}\|k\|^2\,dt + \int_0^{\eta}|u|_{\underline{L^p(\Omega)}}^{\frac{2p}{p-3}}(d_1|w|^2 + \mu d_2|k|^2)\,dt + \int_0^{\eta}|h|_{\underline{L^p(\Omega)}}^{\frac{2p}{p-3}}\mu(d_3|k|^2 + d_4|w|^2)\,dt$$

pour presque tout $\eta \in (0, T)$.

Si l'on choisit les $\mu_i$ telles que $c_1\mu_1 - \nu + \mu c_3\mu_3 = 0$, $c_2\mu_2 - \lambda + c_4\mu_4 = 0$, on déduit

$$\frac{1}{2}[|w(\eta)|^2 + \mu|k(\eta)|^2] \leq c\int_0^{\eta}[|w|^2 + \mu|k|^2]\left(|u|_{\underline{L^p(\Omega)}}^{\frac{2p}{p-3}} + |h|_{\underline{L^p(\Omega)}}^{\frac{2p}{p-3}}\right)dt$$

où $c = \max(d_1 + \mu d_4,\ d_2 + d_4)$. Donc $w(\eta) = 0$, $k(\eta) = 0$ pour presque tout $\eta \in (0, T)$, ce qui démontre le théorème.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) J. LERAY, *J. Math. pures et appl.*, 12, 1933, p. 1 et 13, 1934, p. 331; *Acta Math.*, 63, 1934, p. 193.

(2) E. HOPF, *Math. Nachr.*, 4, 1951, p. 213.

(3) J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2847.

(4) G. PRODI, *Ann. Mat. pura appl.*, 48, 1959, p. 173.

(5) O. A. LADYZENSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 123, 1958, p. 427.

(6) R. H. DYER et D. E. EDMUNDS, *Arch. Rational Mech. Anal.* (sous presse).

ASTROPHYSIQUE. — *La reconnaissance des étoiles brillantes faisant partie des Nuages de Magellan.* Note (*) de M. **Charles Fehrenbach** et Mme **Marcelle Duflot**, présentée par M. André Danjon.

Les Nuages de Magellan sont les nébuleuses extragalactiques les plus rapprochées de notre propre système. Ils offrent donc des possibilités très intéressantes pour l'étude d'une population stellaire. De nombreux progrès dans la connaissance de l'univers ont été faits par l'étude de ces Nuages; la découverte de la relation période-luminosité est l'exemple le plus connu.

Récemment M. W. Feast, A. D. Thackeray et A. J. Wesselink ([1]) ont signalé l'existence d'étoiles dont la luminosité intrinsèque dépasse de beaucoup les plus grandes valeurs connues. Ils ont ainsi signalé trois étoiles de type spectral F 8, F 8 et G 0 de magnitude absolue —9,3 et donc dix fois plus lumineuses que les Supergéantes les plus lumineuses connues dans notre Galaxie.

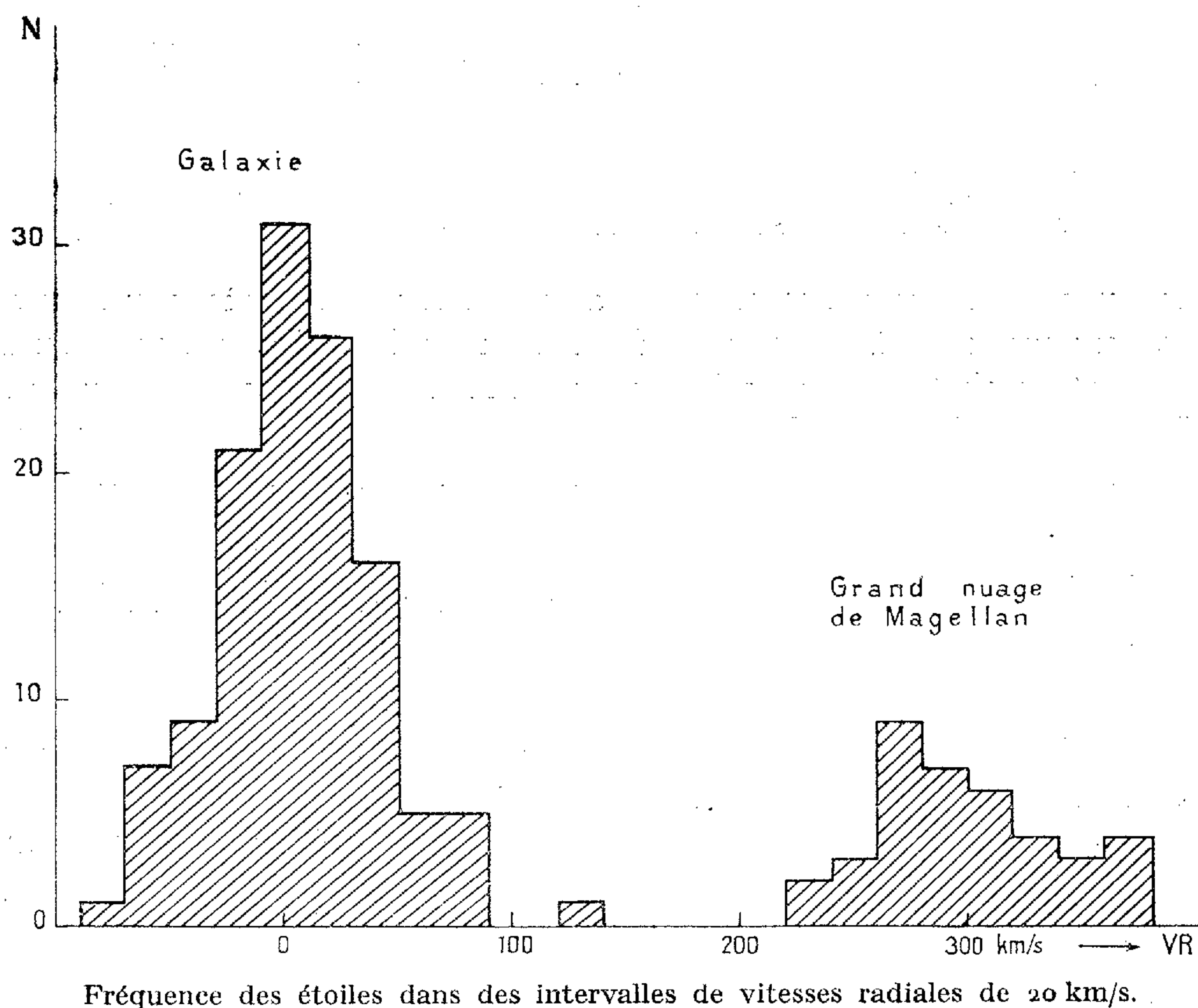
La recherche d'astres de ce type est malheureusement très laborieuse car les Nuages de Magellan se trouvent dans des régions où le fond stellaire de notre Voie lactée est encore assez abondant. Si les étoiles de type O et B et les étoiles à émissions de cette région sont pratiquement toutes dans les Nuages, les étoiles de type F à K sont presque toutes des étoiles de notre Galaxie.

L'appartenance d'une étoile aux Nuages est facilement prouvée par la mesure de sa vitesse radiale. En effet, les vitesses relatives des Nuages sont de + 180 km/s pour le petit Nuage et de + 250 km/s pour le grand, alors que les étoiles de notre Galaxie sont pratiquement immobiles par rapport au Soleil.

La prise, avec le spectrographe à fente, des spectres un à un, d'étoiles de type F à K est un travail ardu. Nous avons développé aux Observatoires de Marseille et de Haute-Provence ([2]) une méthode de mesures de vitesses radiales au prisme objectif qui est idéale pour cette discrimination entre les étoiles des Nuages et de notre Galaxie.

Rappelons que, dans cette méthode, chaque étoile donne deux spectres placés tête-bêche, l'un au-dessus de l'autre, et la position apparente des spectres dans le sens de la dispersion dépend uniquement de la vitesse radiale. Pour une étoile du Grand Nuage, le déplacement apparent serait de l'ordre de 100 μ avec le grand prisme objectif de l'Observatoire de Haute-Provence ([3]). Nous avons réalisé une réplique exacte de cet instrument et nous l'avons installé en Afrique du Sud en liaison avec le projet de l'Observatoire Européen Austral. Nous donnons ici les résultats obtenus avec le premier cliché obtenu en décembre 1961. Il s'agit d'une pose de

2 × 2 h, qui permet d'observer les spectres d'étoiles jusqu'à la magnitude photographique 12,5. Ce premier cliché centré sur l'étoile CPD-68°377 montre plus de 250 spectres. Le champ stellaire est naturellement très riche et un certain nombre de spectres se superposent. Un simple examen à la loupe a permis à l'un de nous, actuellement en Afrique du Sud, de trouver plus de 30 étoiles appartenant au Grand Nuage. Une inspection avec le spectrocomparateur confirme ces découvertes et a permis l'estimation très rapide des vitesses radiales de 153 étoiles assez posées et non superposées : 35 de ces étoiles font partie du Grand Nuage de Magellan.




Fréquence des étoiles dans des intervalles de vitesses radiales de 20 km/s.

Le graphique ci-dessus montre la séparation en deux groupes des vitesses radiales estimées. A part une étoile qui se place entre les deux, la discrimination entre les deux groupes (Grand Nuage et Galaxie) saute aux yeux.

Parmi toutes ces étoiles, trois seulement étaient des membres connus du Nuage. Le dépouillement de ces nombreux résultats demandera naturellement encore des mesures précises mais il nous paraît intéressant de signaler déjà dix étoiles plus avancées que le type A 2, qui complètent très heureusement le diagramme des astronomes de Pretoria [1] et font disparaître la lacune entre A 5 et G 0.

En l'absence de mesures photométriques précises, nous avons ramené les magnitudes du catalogue de Harvard ([4]) à celles des auteurs précédents en suivant leur procédé.

| Étoile. | mg HD E. | Spectre. | $M_v$. |
|---|---|---|---|
| HD 269.563 | 11,9 | A 8 I*a* | —7,1 |
| 594 | 10,8 | F 5 I*a* | -8,5 |
| 619 | 11,1 | A 2 I*a* | —7,5 |
| 634 | 11,8 | F | —7,5 |
| 697 | 10,8 | F 0 I*a* | —8,2 |
| 723 (*) | 11,4 | G 0 I*a* | —8,3 |
| 788 | 11,4 | K 5 I | —9,3 |
| 840 | 10,5 | F 2 I*a* | -8,8 |
| 857 | 10,4 | F 2 I*a* | -8,8 |
| 868 | 12,4 | F 8 I*a* | -7,1 |

Les étoiles sont classées I*a*, elles sont peut-être de la classe I*a* O.

(*) L'étoile HD 269.723 est superposée sur notre cliché avec une autre étoile et il est difficile de la mesurer. Elle était déjà connue comme membre du Grand Nuage ([1]).

Les magnitudes visuelles absolues de notre liste sont très provisoires. Elles correspondent à un module de distance $m$-M=18,7 et l'on a tenu compte d'une absorption de 0,3 magnitude. A titre d'indication, la valeur de Pretoria pour HD 269-723 est —9,3, la différence provient de la mauvaise valeur de la magnitude de cette étoile dans le catalogue de Harvard.

(*) Séance du 5 février 1962.

([1]) M. W. Feast, A. D. Thackeray et A. J. Wesselink, *Monthly Notices of the R. A. S.*, 121, 1960, p. 337; *The Observatory*, 78, 1958, p. 156.

([2]) Ch. Fehrenbach, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 201; M. Duflot et Ch. Fehrenbach, *Publ. O. H. P.*, 3, n° 41, 1956.

([3]) A. Couder et Ch. Fehrenbach, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2067; M. Duflot, *Publ. O. H. P.*, 5, n° 37, 1961.

([4]) *Harvard Annals*, 100, 1936, p. 205.

*(Observatoire de Marseille.)*

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le lagrangien du champ gravitationnel varié.* Note (*) de Mlle **Huguette Chevalier**, présentée par M. Henri Villat.

On obtient par un procédé variationnel les équations du champ électromagnétique en Relativité, du champ gravitationnel varié dans un espace d'Einstein et l'on calcule les tenseurs impulsion-énergie associés.

Dans un espace-temps de Minkowsky le principe variationnel permet, à partir du lagrangien d'un champ donné, d'obtenir les équations de ce champ. En généralisant au cas d'une variété riemannienne, et en utilisant un lagrangien convenablement choisi on va retrouver telles que les a écrites M. Lichnerowicz (1) :

— les équations du champ électromagnétique dans une variété $V_4$ munie d'une métrique;

— les équations du champ gravitationnel varié dans le cas d'un espace d'Einstein.

Ce procédé permet de calculer les tenseurs impulsion-énergie associés à chacun des champs.

1. Champ électromagnétique : Dans un espace-temps $V_4$ muni d'une métrique $(g_{\alpha\beta})$ le champ électromagnétique est décrit par la 1-forme potentiel-vecteur $\varphi$.

Les équations du champ s'écrivent, si L est le lagrangien :

$$\frac{\partial L}{\partial \varphi_\alpha} - \nabla_\beta \frac{\partial L}{\partial(\nabla_\beta \varphi_\alpha)} = 0 \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3).$$

*a.* En présence d'un terme de masse on prend comme lagrangien $(\varepsilon^2 = \text{Cte})$ :

$$L = \frac{1}{2}\langle d\varphi, d\varphi\rangle - \frac{\varepsilon^2}{2}\langle \varphi, \varphi\rangle, \qquad \text{soit} \quad L = \frac{1}{4}(\nabla^\lambda \varphi^\mu - \nabla^\mu \varphi^\lambda)(\nabla_\lambda \varphi_\mu - \nabla_\mu \varphi_\lambda) - \frac{\varepsilon^2}{2} g^{\lambda\mu} \varphi_\lambda \varphi_\mu,$$

ce qui donne

$$-\varepsilon^2 \varphi^\alpha + [\delta\, d\varphi]^\alpha = 0,$$

c'est-à-dire

$$-\varepsilon^2 \varphi + \delta\, d\varphi = 0.$$

*b.* S'il n'y a pas de terme de masse on prend comme lagrangien :

$$L = \frac{1}{2}\langle d\varphi, d\varphi\rangle + \frac{1}{2}\langle \delta\varphi, \delta\varphi\rangle, \qquad \text{soit} \quad L = \frac{1}{4}(\nabla^\lambda \varphi^\mu - \nabla^\mu \varphi^\lambda)(\nabla_\lambda \varphi_\mu - \nabla_\mu \varphi_\lambda) + \frac{1}{2}(\nabla^\lambda \varphi_\lambda)^2,$$

on en déduit les quatre équations

$$\Delta\varphi = 0.$$

2. Champ gravitationnel varié : Dans un espace d'Einstein (variété $U_4$ munie d'une métrique satisfaisant les relations $R_{\alpha\beta} = \lambda\, g_{\alpha\beta}$; $\lambda = \text{Cte}$).

Soit $(h_{\alpha\beta})$ une variation arbitraire du tenseur métrique, $h = h_{\beta\alpha}\, h^{\beta\alpha}$. Si l'on pose $h'_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} - 1/2\, g_{\alpha\beta}\, h$, la correspondance entre les deux tenseurs $h$ et $h'$ est involutive. On peut donc prendre comme fonctions de champ les dix composantes $h'_{\alpha\beta}$.

Les équations du champ s'écrivent alors, si L est le lagrangien :

$$\frac{\partial L}{\partial h'_{\alpha\beta}} - \nabla_\gamma \frac{\partial L}{\partial[\nabla_\gamma h'_{\alpha\beta}]} = 0.$$

*a. En présence d'un terme de masse* on prend comme lagrangien :

$$L = \frac{1}{2} \nabla^\gamma h'^{\alpha\beta} \nabla_\gamma h'_{\alpha\beta} - \nabla^\gamma h'^{\alpha\beta} \nabla_\alpha h'_{\beta\gamma} - \frac{1}{4} \nabla^\gamma h' \nabla_\gamma h' - \mu\left(h'^{\alpha\beta} h'_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} h'^2\right),$$

où $\mu$ est une constante; on en déduit

$$\frac{\partial L}{\partial h'_{\alpha\beta}} = -\mu[2 h'^{\alpha\beta} - g^{\alpha\beta} h'] = -2\mu h^{\alpha\beta},$$

$$\frac{\partial L}{\partial[\nabla_\gamma h'_{\alpha\beta}]} = \nabla^\gamma h^{\alpha\beta} - \nabla^\beta h^{\gamma\alpha} - \nabla^\alpha h^{\beta\gamma} + \frac{1}{2}[g^{\gamma\alpha} \nabla^\beta h + g^{\beta\gamma} \nabla^\alpha h],$$

d'où les dix équations

$$2\mu h^{\alpha\beta} + \nabla_\gamma \nabla^\gamma h^{\alpha\beta} \left[\nabla_\gamma \nabla^\alpha h^{\beta\gamma} + \nabla_\gamma \nabla^\beta h^{\alpha\gamma} + \frac{1}{2} (\nabla^\alpha \nabla^\beta h + \nabla^\beta \nabla^\alpha h)\right] = 0$$

qui peuvent aussi s'écrire [1], en posant $k^\alpha(h) = \nabla_\rho h^{\alpha\rho} - 1/2\, \nabla^\alpha h$, sous la forme

$$(\Delta - 2\mu)\, h^{\alpha\beta} + [\nabla^\alpha k^\beta(h) + \nabla^\beta k^\alpha(h)] = 0,$$

où le laplacien est celui de Lichnerowicz.

*b. Sans terme de masse* on prend comme lagrangien :

$$L = \frac{1}{2} \nabla^\gamma h'^{\alpha\beta} \nabla_\gamma h'^{\alpha\beta}_{\alpha\beta} - \nabla^\gamma h'^{\alpha\beta} \nabla_\alpha h'_{\beta\gamma} - \frac{1}{4} \nabla^\gamma h' \nabla_\gamma h' - \lambda\left(h'^{\alpha\beta} h'_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} h'^2\right) + k^\alpha(h)\, k_\alpha(h),$$

avec

$$k^\alpha(h) = \nabla_\rho h'^{\alpha\rho},$$

d'où

$$\frac{\partial[k^\alpha(h)\, k_\alpha(h)]}{\partial h'_{\alpha\beta}} = 0, \qquad \frac{\partial[k^\alpha(h)\, k_\alpha(h)]}{\partial[\nabla_\gamma h'_{\alpha\beta}]} = g^{\beta\gamma} \nabla_\lambda h'^{\alpha\lambda} + g^{\alpha\gamma} \nabla_\lambda h'^{\beta\lambda},$$

donc ici

$$\frac{\partial L}{\partial h'_{\alpha\beta}} = -2\lambda h^{\alpha\beta},$$

$$\frac{-\partial L}{\partial[\nabla_\gamma h'_{\alpha\beta}]} = g^{\beta\gamma} \nabla_\lambda h'^{\alpha\lambda} + g^{\alpha\gamma} \nabla_\lambda h'^{\beta\lambda} + \nabla^\gamma h^{\alpha\beta} \nabla^\beta h^{\gamma\alpha} - \nabla^\alpha h^{\beta\gamma} + \frac{1}{2} (g^{\alpha\gamma} \nabla^\beta h + g^{\beta\gamma} \nabla^\alpha h),$$

d'où les 10 équations de champ

$$(\Delta - 2\lambda)\, h^{\alpha\beta} = 0.$$

3. TENSEURS IMPULSION-ÉNERGIE ASSOCIÉS. — 1° *Champ électromagnétique.* — Les composantes du tenseur impulsion-énergie sont données par la formule

$$T^{kl} = \nabla^l \varphi_i \frac{\partial L}{\partial [\nabla_k \varphi_i]} - g^{lk} L.$$

On obtient donc :

— en présence de terme de masse :

$$T^{kl} = \nabla^l \varphi^i (\nabla^k \varphi^i - \nabla^i \varphi^k) - g^{lk} \left[ \frac{1}{4} (\nabla^\lambda \varphi^\mu - \nabla^\mu \varphi^\lambda)(\nabla_\lambda \varphi_\mu - \nabla_\mu \varphi_\lambda) - \frac{\varepsilon^2}{2} g^{\lambda\mu} \varphi_\lambda \varphi_\mu \right];$$

— sans terme de masse :

$$T^{kl} = \nabla^l \varphi_i [(\nabla^k \varphi^i - \nabla^i \varphi^k) + g^{ik} \nabla^\lambda \varphi_\lambda] - g^{lk} \left[ \frac{1}{4} (\nabla^\lambda \varphi^\mu - \nabla^\mu \varphi^\lambda)(\nabla_\lambda \varphi_\mu - \nabla_\mu \varphi_\lambda) + \frac{1}{2} (\nabla^\lambda \varphi_\lambda)^2 \right].$$

2° *Champ gravitationnel varié.* — Les composantes sont données par la formule

$$T^{kl} = \nabla^k h'_{\alpha\beta} \frac{\partial L}{\partial [\nabla_k h'_{\alpha\beta}]} - g^{lk} L;$$

— en présence d'un terme de masse on obtient

$$T^{kl} = \nabla^l h'_{\alpha\beta} (\nabla^k h'^{\alpha\beta} - 2 \nabla^\beta h'^{\alpha k}) - \frac{1}{2} \nabla^l h' \nabla^k h'$$
$$- g'^{lk} \left[ \nabla^\gamma h'^{\alpha\beta} \left( \frac{1}{2} \nabla_\gamma h'_{\alpha\beta} - \nabla_\alpha h'_{\beta\gamma} \right) - \frac{1}{4} \nabla^\gamma h' \nabla_\gamma h' - \mu \left( h'^{\alpha\beta} h'_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} h'^2 \right) \right];$$

2° sans terme de masse, il vient

$$T^{lk} = \nabla^l h'_{\alpha\beta} (\nabla^k h'^{\alpha\beta} - 2 \nabla^\beta h'^{\alpha k} + 2 g^{\beta k} \nabla_\lambda h'^{\alpha\lambda}) - \frac{1}{2} \nabla^l h' \nabla^k h'$$
$$- g'^{lk} \left[ \nabla^\gamma h'^{\alpha\beta} \left( \frac{1}{2} \nabla_\gamma h'_{\alpha\beta} - \nabla_\alpha h'_{\beta\gamma} \right) - \frac{1}{4} \nabla^\gamma h' \nabla_\gamma h' - \lambda \left( h'^{\alpha\beta} h'_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} h'^2 \right) + k^\alpha(h) k_\alpha(h) \right].$$

De même que les lagrangiens ces tenseurs ne sont pas déterminés de manière unique.

Il est à noter que la forme obtenue ici n'est pas symétrique; en particulier celle du tenseur du champ électromagnétique diffère de la forme habituellement rencontrée par une divergence.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs* (*Hautes études scientifiques*, n° 10) dont nous reprenons les notations.

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Les crochets de Poisson des contraintes du champ gravitationnel.* Note (*) de M. **Joseph Katz**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide des identités contractées de Bianchi, on établit que les paramètres liés au choix du repère hors de la surface $x^0 = 0$, sont $1/g^{00}\sqrt{-g}$ et $-g^{0r}/g^{00}$. On en déduit la valeur des crochets de Poisson des contraintes.

1. Dans l'article ([1]) où il construit la théorie hamiltonienne du champ de gravitation, Dirac montre que l'évolution dynamique d'une fonctionnelle $\eta$ des variables $g_{rs}$ $(r, s = 1, 2, 3)$ et de leurs moments conjugués $p^{rs}$, a la forme suivante ([2]) :

$$\dot{\eta} = \int \left\{ \frac{1}{\sqrt{g^{00}}} \xi_L + g_{0r} e^{rs} \xi_s \right\} d^3 x.$$

Il en déduit la structure de la fonction hamiltonienne que nous écrirons

$$H = \int \left\{ \left( \frac{1}{E\sqrt{g^{00}}} \right) (E \mathcal{H}_L) + (g_{0r} E^{rk}) (E_{kl} e^{ls} \mathcal{H}_s) \right\} d^3 x.$$

*Les contraintes de Dirac* $\mathcal{H}_L$ et $\mathcal{H}_s$ ne dépendent que de $g_{rs}$, $p^{rs}$. E et $E^{rk}$ sont des fonctionnelles (provisoirement arbitraires) des mêmes variables ([3]). Comme $\dot{\eta} = [\eta H]$ il en résulte nécessairement

$$\xi_L = [\eta \mathcal{H}_L] + [\eta \ln E] \mathcal{H}_L,$$
$$\xi_s = [\eta \mathcal{H}_s] + g_{sm} \{ [\eta e^{mr}] + [\eta E_{kl}] E^{mk} e^{lr} \} \mathcal{H}_r.$$

L'évolution dynamique de $\eta$ est indépendante des fonctions E, $E^{rk}$ *compte tenu des liaisons dynamiques* $\mathcal{H}_L = \mathcal{H}_s = 0$. Il n'en est pas ainsi de l'évolution dynamique des contraintes sans ces liaisons. Donc E, $E^{rk}$ ne sont pas arbitraires.

2. En comparant $\dot{\mathcal{H}}_L = [\mathcal{H}_L H]$, $\dot{\mathcal{H}}_s = [\mathcal{H}_s H]$ aux expressions de $\dot{\mathcal{H}}_L$ et $\dot{\mathcal{H}}_s$ obtenues à l'aide des identités contractées de Bianchi, on trouve que $E = \sqrt{-g^{00} g} = K$ et $E^{rk} = e^{rk}$. En effet, si $\tilde{S}^\alpha_\beta = -2\sqrt{-g} \{ R^\alpha_\beta - 1/2\, \delta^\alpha_\beta R \}$, $\tilde{S}^\alpha_{\beta;\alpha} = 0$. On peut montrer que $\mathcal{H}_s = \tilde{S}^0_s$ et $1/\sqrt{g^{00}}\, \mathcal{H}_L = (g^{0\gamma}/g^{00}) \tilde{S}^0_\gamma$.

Notons en passant que $\tilde{S}^0_0$ est la densité hamiltonienne de Dirac. Posons $R_{rs} = 0$, les identités deviennent ainsi des expressions linéaires homogènes de $\mathcal{H}_L$, $\mathcal{H}_s$ ([4]). Simplifions l'écriture en posant $e^0 = 1/K\sqrt{g^{00}}$, $e^k = g_{0r} e^{rk}$ et $\mathcal{H}_0 = K \mathcal{H}_L$. Pour $\beta = 0$ l'identité correspondante s'écrit $e^\nu \dot{\mathcal{H}}_\nu = -\tilde{S}^r_{0,r}$. Cette équation montre que les valeurs de E et $E^{rk}$ sont celles que nous avons écrites plus haut.

3. Les crochets de Poisson résultent de la même comparaison. En effet, à l'aide des trois autres identités ($\beta = 1, 2, 3$) on peut écrire les équations suivantes :

$$\dot{\mathcal{H}}_0 = \{ \mathcal{H}_0\, e^r_{,r} + (\mathcal{H}_0 e^r)_{,r} \} - \{ \mathrm{K}^2 e^{rs} \mathcal{H}_s\, e^0_{,r} + (\mathrm{K}^2 e^{rs} \mathcal{H}_s e^0)_{,r} \},$$
$$\dot{\mathcal{H}}_r = \{ \mathcal{H}_0\, e^0_{,r} + (\mathcal{H}_0 e^0)_{,r} \} + \{ \mathcal{H}_s e^s_{,r} + (\mathcal{H}_r e^s)_{,s} \}.$$

Les termes entre accolades des seconds membres ont des structures identiques

$$\mathrm{U}_\nu e^\nu_{,r} + (\mathrm{U}_\nu e^\nu)_{,r} = \int e^{\nu'} \{ \mathrm{U}_\nu \partial_r - \mathrm{U}'_\nu \partial'_r \}\, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\, d^3x',$$

avec $\mathrm{U}_\nu(\infty) = 0$ (⁵). Ces équations dans le formalisme canonique de Dirac, s'écrivent

$$\dot{\mathcal{H}}_\mu = \int e^{\nu'} [ \mathcal{H}_\mu \mathcal{H}'_\nu ]\, d^3x'.$$

En égalant les coefficients de $e^{\nu'}$ dans les deux systèmes d'équations on a les crochets de Poisson des contraintes

$$-[ \mathcal{H}_0 \mathcal{H}'_0 ] = \{ \mathrm{K}^2 e^{rs} \mathcal{H}_s \partial_r - \mathrm{K}'^2 e^{rs'} \mathcal{H}'_s \partial'_r \}\, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'),$$
$$[ \mathcal{H}_0 \mathcal{H}'_s ] = \{ \mathcal{H}_0 \partial_s - \mathcal{H}'_0 \partial'_s \}\, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'),$$
$$[ \mathcal{H}_r \mathcal{H}'_s ] = \{ \mathcal{H}_s \partial_r - \mathcal{H}'_r \partial'_s \}\, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'),$$

$\mathcal{H}_\mu$ figure explicitement dans l'article de Dirac, on peut en déduire $[\mathrm{K}\, \mathcal{H}_\mu]$ et par voie de conséquence les crochets en terme de $\mathcal{H}_\mathrm{L}$ au lieu de $\mathcal{H}_0$ :

$$-[ \mathcal{H}_\mathrm{L} \mathcal{H}'_\mathrm{L} ] = \{ \mathcal{H}_s e^{sr} \partial_r - \mathcal{H}'_s e^{sr'} \partial'_r \}\, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'),$$
$$[ \mathcal{H}_\mathrm{L} \mathcal{H}'_s ] = \left\{ \frac{1}{2} \mathcal{H}_\mathrm{L} \partial_s - \mathcal{H}'_\mathrm{L} \partial'_s \right\} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}').$$

(*) Séance du 5 février 1962.

(¹) P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, A, 246, n° 1245, 1958, p. 333.

(²) $e^{rs} = g^{rs} - g^{0r} g^{0s}/g^{00}$; $\xi_\mathrm{L}$ et $\xi_s$ sont des fonctionnelles de $g_{rs}$, $p^{rs}$.

(³) Avec la condition $\mathrm{E}^{rk} \mathrm{E}_{kl} = \delta^r_l$, plus éventuellement d'autres conditions (de régularité) pour que la suite des calculs ait un sens.

(⁴) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 32.

(⁵) L'indice ′ signifie que la fonctionnelle est prise au point $x'$; $\partial_r$ est le symbole de la dérivée partielle $\partial/\partial x^r$. Ne pas perdre de vue que dans tous les cas $x^{0'} = x^0$.

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination de la chaleur et de l'entropie de fusion de fluorures alcalino-terreux, par la méthode cryométrique à haute température.* Note (*) de MM. **Georges Petit** et **François Delbove**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons déterminé dans un précédent travail (1) la chaleur et l'entropie de fusion de la fluorine $CaF_2$, par la méthode cryométrique à haute température. Notre but fut d'appliquer celle-ci à d'autres fluorures des métaux de la seconde colonne du tableau périodique, à savoir : $MgF_2$, $SrF_2$ et $BaF_2$.

L'appareillage et les conditions expérimentales mis en œuvre précédemment restent inchangés.

Nous avons utilisé du fluorure de baryum et du fluorure de strontium purs Prolabo, du fluorure de magnésium purifié Matheson-Coleman, ces produits ayant été préalablement déshydratés par chauffage progressif en atmosphère d'argon jusqu'à la fusion.

Les températures de fusion que nous avons obtenues pour ces trois substances sont : 1 252°C ($MgF_2$), 1 463°C ($SrF_2$) et 1 344°C ($BaF_2$), alors que les valeurs les plus couramment données dans la littérature sont respectivement : 1 263° (2), 1 190° (?) (3) et 1 353° (4).

Nous avons utilisé comme corps dissous des halogénures alcalins ou alcalino-terreux — ne donnant pas de cristaux mixtes avec les solvants étudiés — pour nous placer dans le cas de solutions idéales donnant « pratiquement » une horizontale dans le diagramme de Raoult, avec un clivage total du corps dissous. Les résultats obtenus sont figurés sur les trois diagrammes de Raoult ci-après où :

$\nu$ est le nombre de particules étrangères au solvant que donne le corps dissous supposé totalement clivé;

$\Delta t$, l'abaissement du point de fusion en degrés;

$m$, la molarité du corps dissous.

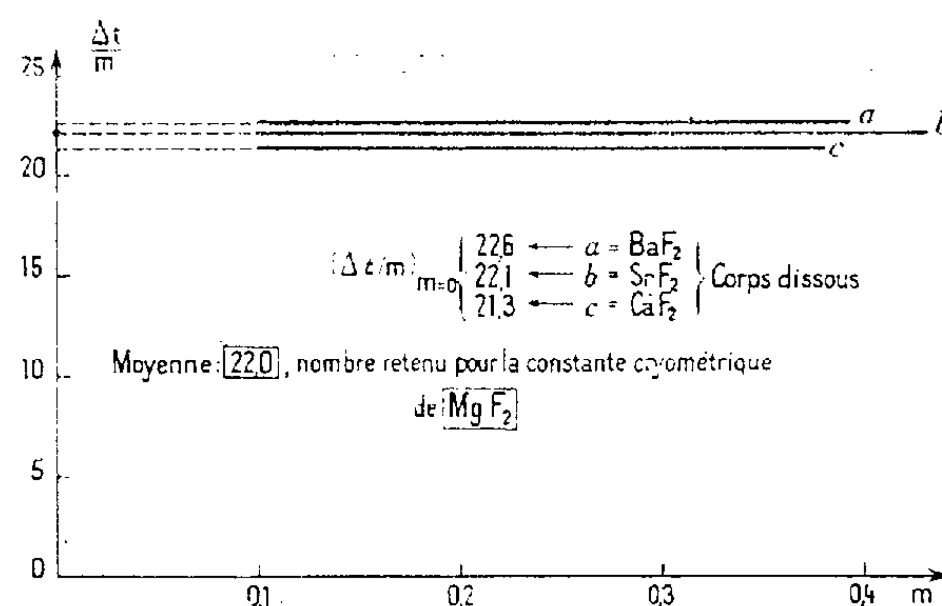



Fig. 1.

On peut constater que les courbes expérimentales obtenues sont des horizontales, aux erreurs d'expériences près, qui, extrapolées à la limite, fournissent des valeurs de $(\Delta t/m)_{m=0}$ situées entre :

21,3 et 22,6 pour $MgF_2$;

103 et 110 pour $SrF_2$;

160 et 166 pour $BaF_2$.

(Une exception est à noter dans le cas de $BaF_2$ : KCl et KF utilisés comme corps dissous, donnent des horizontales situées nettement en-dessous des autres; ceci indiquant la formation de cristaux mixtes entre $BaF_2$, d'une part, KF et KCl d'autre part, dans le domaine des fortes concentrations en $BaF_2$.)

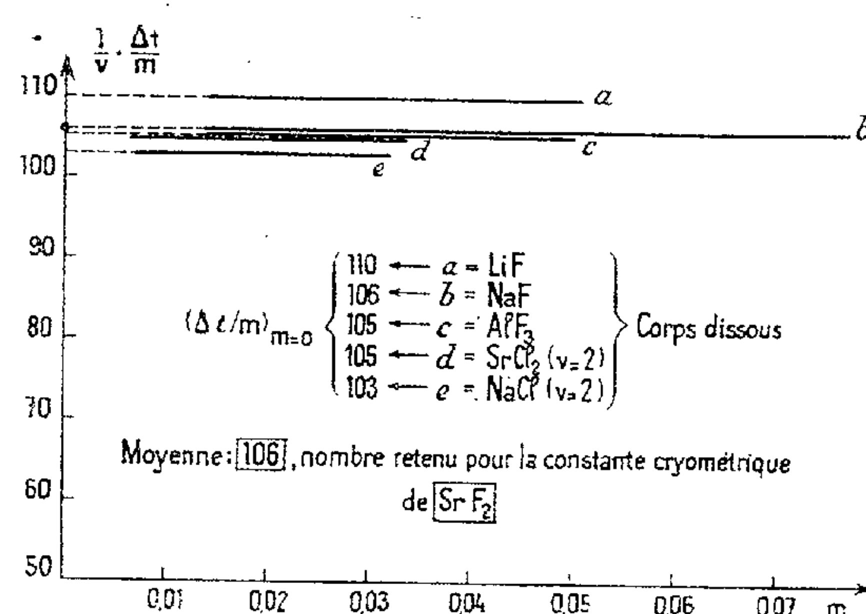


Fig. 2.

La chaleur et l'entropie de fusion molaires sont données par les relations thermodynamiques suivantes :

$$L_f = \frac{MRT_f^2}{1\,000\,J\left(\dfrac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}} \qquad \text{et} \qquad S_f = \frac{L_f}{T_f},$$

où

M est la masse moléculaire du solvant étudié;

$T_f$ sa température de fusion.

$(\Delta t/m)_{m=0}$ sa constante cryométrique, K, que nous avons choisie en prenant la moyenne des valeurs expérimentales indiquées sur les figures ci-dessus.

Nos résultats sont portés sur le tableau suivant, auquel nous avons adjoint ceux précédemment obtenus pour $CaF_2$ [1].

| Solvant. | Masse moléculaire. | K. | $T_f$ (°K). | $L_f$. | $S_f$. | $\frac{1}{3}S_f$. | Système cristallin. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $MgF_2$........ | 62,32 | 22 | 1 525 | 13 150 | 8,64 | 2,88 | Quadrat. type Rutile |
| $CaF_2$........ | 78,08 | 61 | 1 683 | 7 250 | 4,31 | 1,44 | c. f. c. type Fluorine |
| $SrF_2$........ | 125,63 | 106 | 1 735 | 7 135 | 4,11 | 1,37 | » |
| $BaF_2$........ | 175,36 | 163 | 1 617 | 5 625 | 3,48 | 1,16 | » |

Deux remarques sont à faire :

— d'une part, si l'on considère les valeurs obtenues pour les entropies de fusion, nos résultats font apparaître un partage très net des substances étudiées en deux groupes, en relation manifeste avec leur structure cristalline : dans le premier groupe apparaît le fluorure de magnésium (système quadratique du type rutile) dont l'entropie de fusion approche de 9; dans le second, peuvent être mis les trois autres fluorures (système cubique faces centrées du type fluorine) dont l'entropie de fusion, considérablement plus faible, a une valeur allant de 4,3 à 3,5 lorsqu'on passe de $CaF_2$ à $BaF_2$;

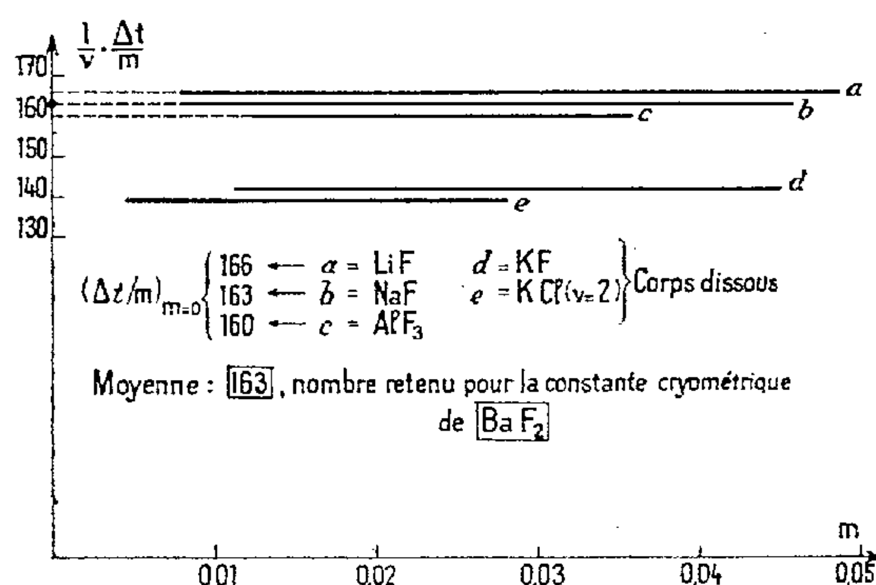



Fig. 3.

— d'autre part, la valeur voisine de 3 trouvée pour le tiers de $S_f$ dans le cas de $MgF_2$ laisse supposer que ce corps est totalement clivé en ses trois ions simples constitutifs à l'état fondu. Il en serait donc *a fortiori* de même pour les fluorures des métaux alcalino-terreux de masse supérieure, vu que l'électropositivité des cations augmente avec leur masse dans une même colonne du tableau périodique.

On peut supposer la structure particulaire des fluorures alcalino-terreux *liquides* ainsi élucidée. En conséquence, ce sont des paramètres énergétiques propres à l'*état cristallin seul* qui doivent intervenir pour provoquer une aussi grande diminution de l'entropie de fusion dans le cas des fluorures alcalino-terreux du type fluorine.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) DELBOVE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2194.

(2) NAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 150.

(3) *Handbook of chemistry and physics.*

(4) FUSEYA, MORI et IMAMURA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 36, 1933, p. 175.

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Solutions cohérentes de l'équation des ondes en coordonnées cylindriques valables quelle que soit la vitesse de phase.* Note de M. **Yves Garault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré l'existence d'un type d'onde qui peut se propager avec une vitesse de phase égale à celle de la lumière sans dégénérer en ondes TEM. Nous nommerons ces ondes « ondes EH » pour rappeler l'existence simultanée de $E_z$ et $H_z$, ces deux composantes vérifiant la relation $Z_0\left(\vec{u}\times\overrightarrow{\text{grad}\,H_z}\right)=\overrightarrow{\text{grad}\,E_z}$ lorsque $v_\varphi = c$ ($\vec{u}$, vecteur unitaire de l'axe de propagation).

En coordonnées cylindriques, la recherche des expressions des composantes de ce type d'onde nous a conduit à reconsidérer les solutions de l'équation de propagation. Pour une onde progressive dans le sens des $z$ on peut écrire les composantes sous forme du produit d'une fonction des coordonnées transversales par le facteur $\exp j(\omega t - \alpha z)$ ou $\alpha = \omega/v_\varphi$.

Les composantes longitudinales sont solutions de l'équation de propagation

$$\Delta\psi + (k_0^2 - \alpha^2)\,\psi = 0, \qquad \psi = \begin{cases} E_z \\ H_z \end{cases} \qquad k_0 = \frac{\omega}{c} \tag{1}$$

en coordonnées cylindriques

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r_2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}.$$

Les solutions simples de cette équation aux dérivées partielles sont obtenues par la méthode de séparation des variables. En supposant une variation périodique en $\theta$ on est amené à poser

$$\psi = f(r)\exp jn\theta,$$

l'équation différentielle vérifiée par $f(r)$ est alors

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{df}{dr} + \left(\pm k_c^2 - \frac{n^2}{r^2}\right) f = 0; \tag{2}$$

le signe $+$ et $k_c^2 = k_0^2 - \alpha^2$ correspondent aux ondes rapides $v_\varphi > c$; le signe $-$ et $k_c^2 = \alpha^2 - k_0^2$ correspondent aux ondes lentes $v_\varphi < c$.

Lorsque $v_\varphi = c$, $k_c$ s'annule; les solutions de (2) sont alors de la forme

$$f(r) = A r^n + B r^{-n} \quad \text{pour } n \neq 0, \qquad f(r) = A + B \operatorname{Log} r \quad \text{pour } n = 0.$$

Pour $k_c \neq 0$ on a pris l'habitude de ramener par le changement de variable $R = k_c r$, l'équation (2) à l'équation de Bessel dont les solutions sont données par

$$f(r) = AJ_n(k_c r) + BN_n(k_c r) \qquad \text{pour } v_\varphi > c,$$
$$f(r) = AI_n(k_c r) + BK_n(k_c r) \qquad \text{pour } v_\varphi < c.$$

Si l'on fait tendre $k_c$ vers zéro $J_n(k_c r)$ et $I_n(k_c r)$ tendent vers zéro (sauf dans le cas $n = 0$) et $N_n(k_c r)$ et $K_n(k_c r)$ deviennent infinies. Ces fonctions ne sont donc pas les solutions exactes de l'équation (2), celles-ci devant se réduire à $r^n$ et $r^{-n}$ pour $v_\varphi = c$. On peut expliquer cette anomalie en remarquant que le changement de variable $R = k_c r$ cesse d'être valable si $k_c$ tend vers zéro. Cette situation nous a amenés à rechercher des solutions particulières de (2) qui soient correctes pour toutes les valeurs de $v_\varphi$. Comme pour les fonctions de Bessel, une première intégrale est obtenue sous la forme d'un développement en série du type $f(r) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p r^p$.

On trouve ainsi une première solution exacte qui pour $v_\varphi > c$ est donnée par

$$f(r) = a_n r^n \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p n!}{p!\,(n+p)!} \left(\frac{k_c r}{2}\right)^{2p} \qquad (a_n \text{ indéterminé}).$$

Lorsque $k_c = 0$ cette solution est bien proportionnelle à $r^n$. Pour la commodité des calculs nous avons pris $a_n = 1/2^n n!$ la solution s'écrit alors

$$(3) \qquad f(r) = J_n^0(r) = \frac{J_n(k_c r)}{k_c^n} = \left(\frac{r}{2}\right)^n \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p!\,(n+p)!} \left(\frac{k_c r}{2}\right)^{2p}$$

pour $v_\varphi < c$ un calcul équivalent conduit à

$$(4) \qquad f(r) = I_n^0(r) = \frac{I_n(k_c r)}{k_c^n} = \left(\frac{r}{2}\right)^n \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!\,(n+p)!} \left(\frac{k_c r}{2}\right)^{2p}.$$

Dans le cas $n = 0$, ces solutions s'identifient aux fonctions $J_0(k_c r)$ et $I_0(k_c r)$ qui constituent des solutions correctes de l'équation (2). Ces solutions $J_n^0(r)$ et $I_n^0(r)$ se généralisent lorsque l'indice $\nu$ est différent d'un nombre entier $n$. Dans ce cas les fonctions $J_{-\nu}^0$ et $I_{-\nu}^0$ constituent deux autres solutions particulières.

Pour $\nu = n$ :

$$J_n^0(r) = (-1)^n k_c^{2n} J_n^0(r), \qquad I_n^0(r) = k_c^{2n} I_n^0(r).$$

Les solutions ne sont plus linéairement indépendantes; de plus $J_{-n}^0$ et $I_{-n}^0$ sont nulles pour $k_c = 0$. Au lieu de $J_{-\nu}^0(r)$ on peut prendre comme seconde solution toute combinaison de $J_{+\nu}^0(r)$ et $J_{-\nu}^0(r)$. Nous en avons recherché une qui soit proportionnelle à $r^{-n}$ lorsque $k_c = 0$. Cette condition conduit à prendre les combinaisons

$$(5) \qquad N_\nu^0(r) = \pi \frac{J_{-\nu}^0(r) - k_c^{2n} \cos \nu\pi\, J_\nu^0(r)}{\sin \nu\pi} \qquad \text{pour } v_\varphi > c,$$

$$(6) \qquad K_\nu^0(r) = \pi \frac{I_{-\nu}^0(r) - k_c^{2n} I_\nu^0(r)}{\sin \nu\pi} \qquad \text{pour } v_\varphi < c$$

pour $\nu = n$ ces expressons se présentent sous la forme o/o. Les limites de ces expressions sont aussi solutions de (2). Elles sont données par

$$N_n^0(r) = (-1)^n \left(\frac{\partial J_{-\nu}^0}{\partial \nu}\right)_{\nu=n} - k_c^{2n}\left(\frac{\partial J_\nu^0}{\partial \nu}\right)_{\nu=n},$$

$$K_n^0(r) = (-1)^n \left[\frac{\partial I_{-\nu}^0}{\partial \nu} - k_c^{2n}\frac{\partial I_\nu}{\partial \nu}\right]_{\nu=n}.$$

Le calcul de ces quantités conduit aux expressions suivantes pour $N_n^0(r)$ et $K_n^0(r)$ :

$$(7)\quad N_n^0(r) = \left(\frac{r}{2}\right)^{-n}\sum_{p=0}^{n-1}\frac{(n-p-1)!}{p!}\left(\frac{k_c r}{2}\right)^{2p}$$
$$+ k_c^{2n}\left(\frac{r}{2}\right)^n\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(-1)^p[S(p)+S(n+p)]}{p!(n+p)!}\left(\frac{k_c r}{2}\right)^{2p} - 2k_c^{2n}J_n^0(r)[\mathrm{Log}\, r + C],$$

$$(8)\quad K_n^0(r) = \left(\frac{r}{2}\right)^{-n}\sum_{p=0}^{n-1}\frac{(-1)^p(n-p-1)!}{p!}\left(\frac{k_c r}{2}\right)^{2p}$$
$$+ (-1)^n k_c^{2n}\left(\frac{r}{2}\right)^n\sum_{p=0}^{\infty}\frac{S(p)+S(n+p)}{p!(n+p)!}\left(\frac{k_c r}{2}\right)^{2p} - (-1)^n 2k_c^{n2} I_n^0(r)[\mathrm{Log}\, r + C],$$

$$C = \text{constante d'Euler},\qquad S(p) = \sum_{q=1}^{q=p}\frac{1}{q},\qquad S(0) = 0.$$

$N_n^0(r)$ et $K_n^0(r)$ sont bien proportionnelles à $r^{-n}$ $(n \neq 0)$ lorsque $k_c$ est nul. Pour $n = 0$ et $k_c = 0$, les fonctions $N_0^0(r)$ et $K_0^0(r)$ sont toutes deux proportionnelles à $\mathrm{Log}\, r$. A l'opposé de $J_0^0(r)$ et $I_0^0(r)$, $N_0^0(r)$ et $K_0^0(r)$ ne s'identifient pas aux fonctions de Bessel $N_0(k_c r)$ et $K_0(k_c r)$. Ces dernières ne sont pas des solutions exactes de (2) à cause du terme en $\mathrm{Log}(k_c r/2)$ qui tend vers l'infini lorsque $k_c$ tend vers zéro.

Pour exprimer les composantes transversales des ondes nous avons recherché les relations vérifiées par les dérivées des fonctions $J_n^0(r)$ $I_n^0(r)$ $N_n^0(r)$.

Elles sont données par

$$J_\nu'^0(r) = -\frac{\nu}{r}J_\nu^0(r) + J_{\nu-1}^0(r),\qquad J_\nu'^0(r) = \frac{\nu}{r}J_\nu^0(r) - k_c^2 J_{\nu+1}^0(r),$$

$$N_\nu'^0(r) = -\frac{\nu}{r}N_\nu^0(r) + k_c^2 N_{\nu-1}^0(r)\qquad N_\nu'^0(r) = \frac{\nu}{r}N_\nu^0(r) - N_{\nu+1}^0(r)$$

Pour les fonctions $N_n^0(r)$ et $K_n^0(r)$ les formules sont les mêmes mis à part les changements de $k_c^2$ en $-k_c^2$.

Dans une prochaine publication nous utiliserons les solutions que nous avons introduites ici pour rechercher les expressions des ondes élémentaires du type EH en coordonnées cylindriques.

(*) Séance du 12 février 1962.
(1) Y. GARAULT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 843.
(2) G. GOUDET, *Les fonctions de Bessel*, Masson, Paris.
(3) A. ANGOT, *Compléments de Mathématiques*, Éditions de la *Revue d'Optique*.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité, Faculté des Sciences*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Cathode à noyau d'oxydes chauffée par induction haute fréquence.* Note (*) de MM. **Henri Bardeau** et **Robert Picca**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Description d'une cathode à noyau d'oxydes constituant une source d'électrons plane, géométriquement définie, de luminance élevée à basse température et permettant l'obtention d'un faisceau électronique de grande finesse.

Nous avons réalisé une source émissive constituée par la section plane d'un noyau d'oxydes placé dans un trou cylindrique C percé dans une tige de nickel A (*fig.* 1). Une des extrémités de cette tige est sertie, l'autre est légèrement conique de façon à faciliter son passage dans un jeu de filières calibrées, ceci afin de réduire le noyau d'oxydes à un diamètre variant entre 100 et 20 μ. On peut ainsi obtenir une surface émissive circulaire plane. La tige A est logée dans un support B de même métal, de 5 mm de diamètre et de 20 mm de longueur. L'ensemble est maintenu par un support isolant en stéatite de façon à réduire les pertes calorifiques par conduction.

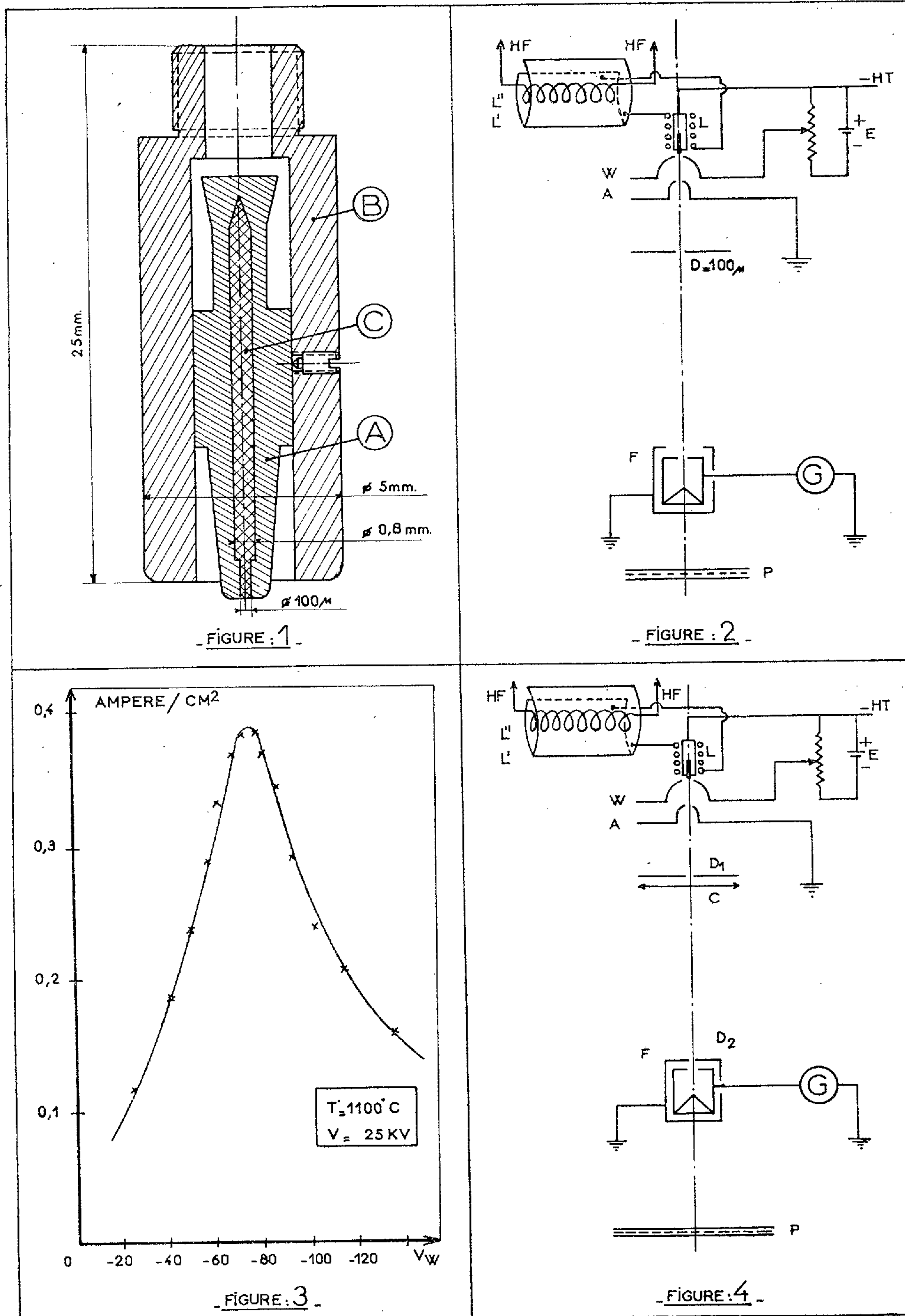
Les oxydes utilisés sont ceux obtenus par la décomposition d'une pâte formée d'un mélange en quantité égale de carbonate de baryum et de strontium par chauffage dans le vide pendant 1 h à 900°C. Le courant d'émission mesuré est, pour ces oxydes, compris entre 0,8 et 1,4 A/cm$^2$.

La cathode est chauffée par induction haute fréquence [1]. Pour cela, elle est placée dans une bobine L connectée à un générateur H. F. de 5 MHz par l'intermédiaire d'un transformateur d'isolement L′ L″. Le four à induction constitué par la bobine L est formé de quatre spires d'un fil de cuivre de 2 mm de diamètre qui a été façonné sur un mandrin de 10 mm de diamètre. Les mesures de température faites au pyromètre optique ont montré que, dans ces conditions, la cathode était chauffée uniformément dans toute sa masse.

Nous avons utilisé un cylindre de Wehnelt du type décrit par Bricka et Bruck [2] à concavité tournée vers l'anode. Sa polarisation est obtenue à l'aide d'un potentiomètre alimenté par piles. La tension anodique a été fixée à 25 kV.

*Densité de courant.* — La mesure des densités de courant a été faite à l'aide du montage de la figure 2. La courbe de variation de la densité de courant en fonction de la tension de polarisation du Wehnelt (*fig.* 3) montre que la densité de courant passe par un maximum élevé (0,38 A/cm$^2$) pour une tension de polarisation de — 75 V.

L'intersection de faisceau d'électrons par la plaque photographique P montre que sa section est toujours petite et très bien définie. La figure 5 donne les différents aspects du faisceau pour certaines valeurs de la tension de polarisation du Wehnelt et pour une source émissive de 100 μ de diamètre.




- FIGURE : 1 -

- FIGURE : 2 -

- FIGURE : 3 -

- FIGURE : 4 -

*Luminance.* — La luminance a été mesurée à l'aide du montage classique de Haine ([3]) (*fig.* 4). La valeur de la luminance L est donnée par

$$L = I \frac{\Delta^2}{\pi^2 \rho_1^2 \rho_2^2} \quad (\text{A/cm}^2.\text{srad}),$$

$\Delta$ désignant la distance entre les diaphragmes $D_1$ et $D_2$ de rayons $\rho_1$ et $\rho_2$ et I le courant recueilli dans la cage de Faraday à travers le diaphragme $D_2$.

Nous avons constaté une luminance égale à 60 000 A/cm$^2$.srad pour une tension accélératrice de 25 kV et une température de la cathode de 1100°C.

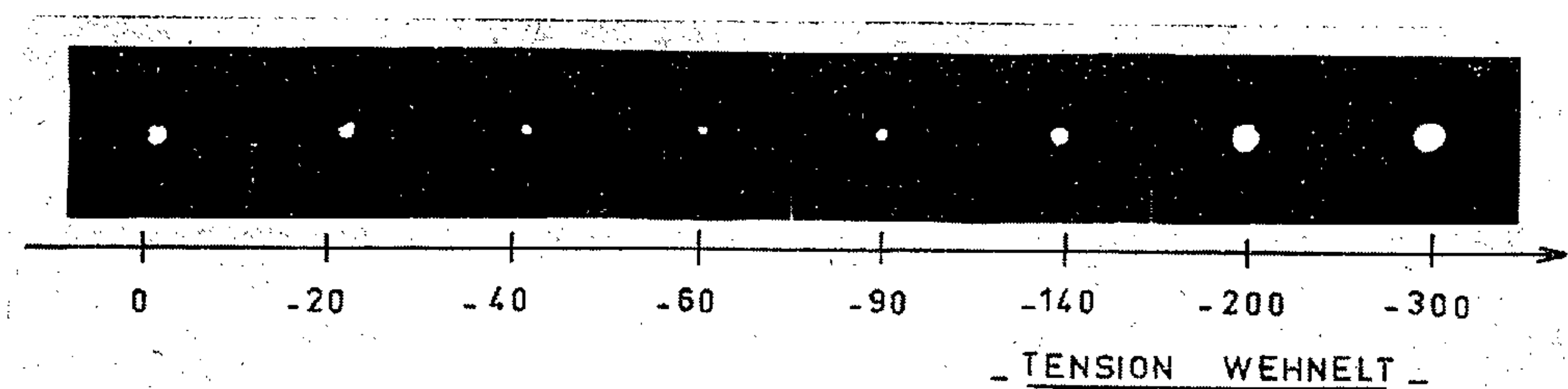



Fig. 5.

Cette valeur est du même ordre que celle donnée par la formule de Langmuir relative à une cathode en tungstène portée à une température de 2 300°C. Dans les conditions d'utilisation précitées, cette cathode à noyau d'oxydes a une durée de vie de l'ordre de 6 à 8 jours.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) J. CAMINADE, *Thèse de spécialité*, Toulouse, 1961.

(2) M. BRICKA et H. BRUCK, *Ann. Radioélectr.*, n° 10, 1948, p. 339-343.

(3) M. E. HAINE et P. A. EINSTEIN, *Brit. J. App. Phys.*, 3, n° 2, 1952, p. 40-46.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S. de Toulouse.*)

OPTIQUE INSTRUMENTALE. — *Étude théorique de la précision des pointés longitudinaux par une méthode utilisant un dispositif de Foucault.* Note de M^lle **Odette Dupuy**, présentée par M. Armand de Gramont.

Le calcul de la distribution des éclairements sur la surface de l'objectif formant de la fente source l'image coupée par le couteau de Foucault, permet de déterminer la précision de pointés qu'on peut attendre de cette nouvelle méthode, destinée à la localisation d'une surface réfléchissante, normale ou non à l'axe optique de l'objectif.

Le principe de la méthode est exposé dans une Note précédente (1).

Rappelons le dispositif utilisé : l'image $F'_1$ d'une fente fine F, éclairée en lumière monochromatique, est formée sur la surface S au moyen d'un objectif $O_1$. Le faisceau de lumière réfléchi par la surface S est dévié, après une deuxième traversée de $O_1$ par une lame semi-réfléchissante. Dans le plan de l'image $F'_2$ de $F'_1$, résultant de cette nouvelle traversée de $O_1$, est placé un couteau C dont le bord, parallèle aux bords de l'image $F'_2$, passe par l'axe optique du système. Un autre objectif $O_2$, placé immédiatement derrière le couteau, donne une image $O'_1$ de l'objectif $O_1$.

Nous avons calculé la distribution des amplitudes $A(z')$ et des éclairements $I(z')$ dans l'image $O'_1$ suivant un diamètre perpendiculaire à la direction du couteau, en supposant les objectifs $O_1$ et $O_2$ optiquement parfaits : c'est un problème de diffraction en lumière cohérente que nous avons résolu par l'utilisation des propriétés des transformées de Fourier (désignées par T. F.). Soit $E(z)$ la distribution des amplitudes dans la pupille $O_1$, dont nous prendrons le rayon égal à 1. Nous supposerons de plus le grandissement de $O_2$ égal à 1, d'où $z' = z$.

1° *La surface plane* S *est normale à l'axe optique de* $O_1$. — Considérons uniquement le trajet de retour du faisceau lumineux après réflexion sur la surface S. L'image $F'_1$, figure de diffraction de la fente infiniment fine F, joue le rôle de source lumineuse. La T. F. de $E(z)$, $F(u)$, représente la distribution des amplitudes dans le plan de l'image $F'_2$ (2). D'autre part, dans ce plan, se trouve le couteau C représenté par la fonction $G(u)$ qui est, dans le cas où le couteau est central : $G(u) = 1$ pour $u \geq 0$, $G(u) = 0$ pour $u < 0$.

Soit $g(z)$ la T. F. de $G(u)$ (3) :

$$g(z) = \frac{1}{2\pi j z} + \frac{1}{2}\delta(z).$$

La fonction résultant de la présence du couteau dans l'image $F'_2$ est

$$H(u) = F(u)\,G(u).$$

La fonction A(z) que nous cherchons est la T. F. de $H(u)$, c'est-à-dire la convolution des T. F. des fonctions $F(u)$ et $G(u)$. On a donc

$$(1) \qquad A(z) = E(z) \star g(z) = \frac{1}{2} E(z) - \frac{j}{2\pi}\left[E(z) \star \frac{1}{z}\right].$$

Les résultats ont été trouvés par Linfoot ([4]) par un procédé de calcul différent du nôtre.

Nous envisageons maintenant le cas où il y a un défaut de mise au point ε. Si $\lambda/m_1$ est la différence de marche au bord de l'objectif, la distribution des éclairements sur celui-ci, résultant de l'application de la relation fondamentale (1) est

$$I(z) = \frac{1}{4\pi^2}\left[\pi^2 + \mathrm{Log}^2\left|\frac{z+1}{z-1}\right| + \left(\frac{8\pi z}{m_1}\right)^2 - \frac{16\pi^2 z}{m_1}\right]$$

et la différence des éclairements en deux points symétriques sur un diamètre de l'objectif perpendiculaire à la direction du couteau est proportionnelle au défaut de mise au point ε.

*Calcul de la précision des pointés.* — *a.* Si nous pouvons comparer ces deux points symétriques par un récepteur sensible au contraste des éclairements, l'œil, dont le seuil de contraste est voisin de 0,02, les valeurs du plus petit écart de surfaces d'onde décelable $\lambda/m$, et de la précision de pointé correspondante ε sont :

$$\frac{\lambda}{m} = \frac{\lambda z}{396 \times 4}\left[1 + \frac{\mathrm{Log}^2}{\pi^2}\left|\frac{z+1}{z-1}\right|\right], \qquad \varepsilon = \frac{\lambda}{m}\,\frac{1}{4\sin^2\frac{\alpha}{2}}.$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs numériques de $\lambda/m$ et ε pour un objectif d'ouverture 0,85 en fonction de l'écartement 2 z des deux points choisis sur la surface pour la comparaison photométrique :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $z$.......... | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 0,95 |
| $\frac{\lambda}{m}$.......... | $\frac{\lambda}{7790}$ | $\frac{\lambda}{3692}$ | $\frac{\lambda}{2210}$ | $\frac{\lambda}{1735}$ | $\frac{\lambda}{1420}$ | $\frac{\lambda}{889}$ | $\frac{\lambda}{707}$ |
| ε (Å)....... | 7,25 | 4,63 | 4,38 | 4,67 | 4,96 | 7,1 | 8,5 |

Rappelons qu'un très bon observateur, utilisant au mieux cet objectif pour faire des pointés par la méthode de meilleure netteté de l'image ([5]), obtiendrait une précision de l'ordre de 500 Å.

*b.* Si la comparaison peut se faire par un photomultiplicateur, récepteur sensible à la différence des éclairements et caractérisé par un seuil de sensibilité K, on a

$$\frac{\lambda}{m} = \frac{K\lambda z}{8}, \qquad \varepsilon = \frac{K\lambda z}{32\sin^2\frac{\alpha}{2}}.$$

2° *La normale à la surface plane* S *fait un petit angle* θ *avec l'axe optique de* $O_1$. — Supposons l'image $F'_1$ sur la surface S. Nous trouvons alors pour

la distribution des éclairements, lorsque le couteau est central :

$$I(z) = \frac{1}{4\pi^2}\left[\pi^2 + \text{Log}^2\left|\frac{z+1-\frac{2\theta}{\alpha}}{z-1}\right|\right]$$

et lorsque le couteau est à la distance $c$ de l'axe ($c' = \pi c/\rho$, $\rho$ étant la demi-largeur de la frange centrale de diffraction) :

$$I(z) = \frac{1}{4\pi^2}\left[\left\{\pi - \left[\text{Si}\, c'\left(z+1-\frac{2\theta}{\alpha}\right) - \text{Si}\, c'(z-1)\right]\right\}^2 + \left\{\text{Ci}\, c'\left(z+1-\frac{2\theta}{\alpha}\right) - \text{Ci}\, c'(z-1)\right\}^2\right].$$

On voit que, lorsque $\theta$ n'est pas nul, la distribution des éclairements sur l'objectif n'est pas symétrique par rapport au centre. Néanmoins, on peut déterminer, pour une valeur de $z$ donnée, une valeur de $c$ telle que le contraste ou la différence des éclairements des deux points reste inférieur au seuil perceptible par l'œil ou le photomultiplicateur, pour des valeurs de $|\theta/\alpha|$ allant de zéro à une certaine valeur limite. Il y a donc possibilité de localiser la surface S, même lorsqu'elle est inclinée sur l'axe, par l'égalisation photométrique des plages.

Nous envisageons de nous servir de la tache de diffraction $F'_1$ comme d'un palpeur optique, (de diamètre 0,26 $\mu$ pour un objectif d'ouverture numérique 0,85). Cette méthode de pointé peut donc servir à la détermination du profil d'une surface réfléchissante, à condition que l'image $F'_1$ se forme toujours sur la surface S. A cet effet, on s'arrangera pour que l'objectif se déplace longitudinalement et automatiquement vers la position qui donne l'égalité photométrique des plages, pendant que la surface à étudier se déplace normalement à l'axe optique et à la direction du couteau. Le profil de la surface est alors donné par l'enregistrement du déplacement longitudinal de l'objectif.

Nous pensons pouvoir, avec cet appareil, étudier les états des surfaces métalliques et toutes les surfaces réfléchissantes ayant des défauts dont les dimensions par rapport au diamètre de la tache de diffraction permettent l'application de la méthode de pointés.

(1) O. Dupuy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1013.
(2) A. Maréchal et M. Françon, *Diffraction, structure des images*, éd. *Revue d'Optique*, 1960.
(3) J. Arsac, *Transformation de Fourier et théorie des distributions*, Dunod, Paris, 1961.
(4) E. H. Linfoot, *Recent advances in optics*, Clarendon Press, 1955, p. 128.
(5) O. Dupuy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 97.

PHOTOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur la linéarité de la réponse de la caméra électronique.* Note (*) de MM. **Maurice Duchesne** et **Michel Méallet**, présentée par M. André Lallemand.

Dans la caméra électronique ([1]) les photoélectrons émis par la cathode sont accélérés et focalisés sur une plaque photographique placée dans le vide et refroidie à — 140°C environ. On sait que l'émission photoélectrique obéit à une loi simple : le nombre d'électrons émis est proportionnel au flux lumineux reçu par la couche sensible. Cette loi restant valable pour les flux les plus faibles ([2]), l'effet photoélectrique n'a pas de seuil de sensibilité. Cette propriété remarquable suggère d'associer, dans la caméra électronique, la photocathode à une plaque photographique dont la courbe de noircissement, $D = f(E)$, soit linéaire. De cette façon, on réalise un dispositif dans lequel la densité optique d'un élément de surface de la plaque est proportionnelle au nombre de photons qui ont frappé l'élément correspondant de la photocathode. La possibilité d'obtenir avec la caméra électronique une réponse linéaire est une propriété très importante car, tout en permettant une exploitation simple et précise des clichés, elle rend possible l'enregistrement de flux lumineux, dont le rapport des intensités peut être très grand, sur une même plaque.

Peu d'études ont été consacrées à la linéarité de la réponse aux électrons des émulsions disponibles dans le commerce et les indications, pour un même type de plaque, sont quelquefois contradictoires ([3]), ([4]), ([5]). Étant donné l'intérêt de connaître, dans les conditions normales d'emploi de la caméra électronique, les émulsions pour lesquelles la densité optique est proportionnelle à la lumination, nous avons entrepris l'étude sensitométrique, pour des électrons d'énergie de 27 keV, d'un certain nombre de types de plaques.

Pour cette étude nous avons utilisé une caméra électronique avec une cathode césium-antimoine. A l'aide d'un appareil de projection, on forme sur la photocathode l'image d'un petit rectangle éclairé uniformément. En conservant constante l'intensité du courant circulant dans la lampe de projection, le nombre de photoélectrons frappant par seconde un élément de surface de la plaque photographique est déterminé, si la couche photosensible ne subit aucune évolution dans le temps. Au cours de nos expériences cette condition a toujours été réalisée. Deux bobines coaxiales, alimentées en série, permettent de dévier le faisceau électronique et d'obtenir, sur une même plaque, neuf images régulièrement espacées. En faisant varier pour chaque pose le temps pendant lequel sont émis les photoélectrons, on obtient neuf plages de densité optique variable, dont la mesure permet de tracer la courbe de noircissement du type de plaque employé. Les différents temps d'exposition ont été obtenus, soit

avec un obturateur, préalablement étalonné avec un oscilloscope, soit avec un chronomètre. La mesure de la densité optique a été faite avec un microphotomètre photographique de Moll.

Dans notre étude nous avons fait varier le temps de pose et conservé constante l'intensité électronique. Dans les applications astronomiques, cependant, cette intensité varie d'un point à l'autre de la plaque. Les conclusions de ce travail ne seront donc applicables que si la loi de réciprocité est vérifiée : or on a montré ([6]) qu'il existe une zone d'intensités électroniques pour laquelle elle ne l'est pas. Si l'on refroidit les plaques, cette zone se déplace vers les faibles intensités et à — 5°C on n'observe plus d'écarts pour les densités de courant supérieures à $10^{-12}$ A.cm$^{-2}$; c'est avec des courants de l'ordre de $10^{-12}$ A.cm$^{-2}$ que nous avons travaillé. Dans la caméra électronique, les plaques étant refroidies à — 140°C, la loi de réciprocité doit être encore satisfaite pour des intensités beaucoup plus faibles.

Nos expériences ont porté sur les émulsions Kodak : Définix et B 10; Ilford : G 5, K 5, K 2 et L 4; Gévaert : 19 D 50, 23 D 50 et 42 A 56; Guilleminot : collodium et électroguil.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus avec le révélateur D 19 *b* Kodak, utilisé pendant 5 mn à 18°C. Nous avons indiqué dans les colonnes 1, 2 et 3, pour des densités de 0,2, 0,5 et 1, les sensibilités $S_d$ des différentes émulsions par rapport à celle de la plaque G 5. Pour toutes les courbes de noircissement la tangente à l'origine a une valeur finie non nulle, ce qui traduit l'absence de seuil pour les faibles intensités électroniques. De plus, ces courbes, à part celle de la plaque G 5, ont une courbure dirigée vers le bas; les densités mesurées $d_m$ sont donc inférieures aux densités correspondantes $d_1$ qu'auraient les émulsions si elles avaient une réponse linéaire. Dans les colonnes 4, 5 et 6 sont inscrits, pour trois valeurs de $d_m$, les écarts à la loi de linéarité définis par : $100\,(d_1 - d_m)/d_m$. Ces nombres n'ont qu'une valeur indicative, car, pour un même type d'émulsion, la sensibilité peut varier considérablement d'un lot à l'autre. On voit sur ce tableau, qu'aux erreurs d'expérience près, seule la plaque G 5 a une réponse linéaire. Ce résultat a été confirmé pour des plaques du même type, provenant de quatre lots différents.

Comme la plaque G 5, les plaques K 5, K 2 et L 4 sont très intéressantes, car elles ont un grain fin et un voile chimique extrêmement faible. La forme des courbes de noircissement dépendant beaucoup du traitement chimique, nous avons cherché, pour ces plaques, à diminuer les écarts à la loi de linéarité en faisant varier les conditions de développement. Nous avons employé pour cela, en plus du révélateur D 19 *b*, un révélateur à l'amidol, pH 6,8, utilisé pendant 8 mn à 18°C, et révélateur très puissant à la soude D 8 Kodak, utilisé pendant 2 mn à 18°C. Pour les plaques G 5, K 5 et L 4 le révélateur D 19 *b* donne les écarts les plus faibles, mais pour la plaque K 2, qui est très peu sensible, le révélateur D 8 convient mieux.

| Émulsions. | $S_{0,2}$. | $S_{0,5}$. | $S_1$. | $E_{0,5}$. | $E_1$. | $E_{1,5}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Kodak :* | | | | | | |
| Définix | 1,5 | 1,4 | 1,3 | 2 | 10 | 20 |
| B 10 | 0,25 | 0,21 | 0,17 | 27 | 60 | 76 |
| *Ilford :* | | | | | | |
| G 5 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| K 5 | 0,23 | 0,22 | 0,20 | 8 | 22 | 30 |
| K 2 | 0,026 | 0,023 | 0,019 | 25 | 34 | 70 |
| L 4 | 0,12 | 0,11 | 0,11 | 7 | 20 | 29 |
| *Gévaert :* | | | | | | |
| 19 D 50 | 0,48 | 0,45 | 0,39 | 11 | 29 | 57 |
| 23 D 50 | 1,1 | 0,98 | 0,83 | 9 | 30 | 54 |
| 42 A 56 | 0,38 | 0,21 | 0,10 | 100 | 260 | |
| *Guilleminot :* | | | | | | |
| Électroguil | 0,22 | 0,19 | 0,14 | 26 | 110 | 160 |
| Collodium | 0,70 | 0,60 | 0,43 | 26 | 73 | 150 |

Nous poursuivons actuellement ce travail en améliorant la précision des mesures et en faisant varier plus largement les conditions de développement. Il n'est pas exclu, en effet, qu'on puisse trouver, pour d'autres émulsions que la plaque G 5, un traitement chimique donnant des courbes de noircissement linéaires. Quoi qu'il en soit la caméra électronique réalise, avec des plaques G 5 convenablement développées, un récepteur à réponse linéaire remarquablement sensible.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) A. Lallemand, M. Duchesne et G. Wlérick, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 12, 1960, p. 5.
(2) R. W. Engstrom, *J. Opt. Soc. Amer.*, 37, 1947, p. 420.
(3) N. Digby, K. Firth et R. J. Hercock, *J. Phot. Sc.*, 1, 1953, p. 194.
(4) P. Vernier, *Thèse*, Sorbonne, Paris, 1958.
(5) N. Colombié, *Thèse de Spécialité*, Toulouse, 1957.
(6) L. M. Biberman et I. A. Fomina, *Phot. Corp.*, 2, 1959, p. 45.

LUMINESCENCE. — *Sur l'émission lumineuse des cristaux de sulfure de cadmium soumis à un bombardement électronique.* Note (*) de MM. **François Davoine** et **Robert Gauthier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans une série d'études sur la luminescence du sulfure de cadmium soumis à un bombardement électronique, on a constaté que la répartition spectrale de l'émission lumineuse varie d'un point à un autre de la surface irradiée : si d'une façon générale, on observe toujours une émission rouge et une émission verte, certaines zones émettent les longueurs d'onde intermédiaires. L'élévation de température de l'échantillon (jusqu'à 300° environ) provoque toujours un accroissement de la lumière verte, aux dépens des autres longueurs d'onde.

La technique de microscopie par balayage nous avait antérieurement fourni des renseignements sur la localisation des centres photoémissifs à la surface de monocristaux de CdS et sur les longueurs d'onde issues de ces différentes zones [1]. Dans le but de préciser ces longueurs d'onde nous avons tout d'abord réalisé un dispositif permettant l'étude spectrographique d'une région étendue d'une cible [2]. Une modification apportée à cet instrument nous permet maintenant de balayer, au moyen d'un spot électronique plus ou moins fin, un segment rectiligne d'environ 5 mm de longueur. La lumière émise constitue une fente fictive pour un spectrographe à grande ouverture. Elle est ainsi analysée en chaque point.

L'intensité totale du faisceau électronique utilisé est de $2.10^{-8}$ A, ce qui permet, en focalisant le spot suivant un cercle de diamètre 50 μ, d'obtenir une densité électronique maximale de $10^{-3}$ A/cm². La défocalisation fournit des densités inférieures. Les tensions d'accélération employées s'échelonnent de 10 à 20 kV. Nos expériences ont été conduites sur des monocristaux activés à l'argent ou au cuivre et déposés sur un support métallique.

Grâce à ce dispositif, nous avons tout d'abord confirmé les résultats de nos observations microscopiques [1] et différentes propriétés caractérisant la cathodoluminescence de CdS déjà rapportées par plusieurs auteurs [3], [4] : Présence d'une bande rouge et d'une bande verte, cette dernière étant d'autant plus intense que la densité électronique incidente ou la tension d'accélération possèdent des valeurs plus élevées, et que la teneur en impuretés est faible.

D'autre part, nous avons pu mettre en évidence d'une façon quantitative précise la répartition spectrale de l'émission des différents points et étudier l'influence d'une élévation de température de l'échantillon.

*a.* D'un point à un autre de la surface d'un monocristal, l'intensité lumineuse émise peut varier de façon sensible. De plus, certaines zones

n'émettent strictement que les bandes rouges et vertes alors que d'autres possèdent une émission importante dans la région intermédiaire (jaune). Ceci est illustré par le spectre suivant :

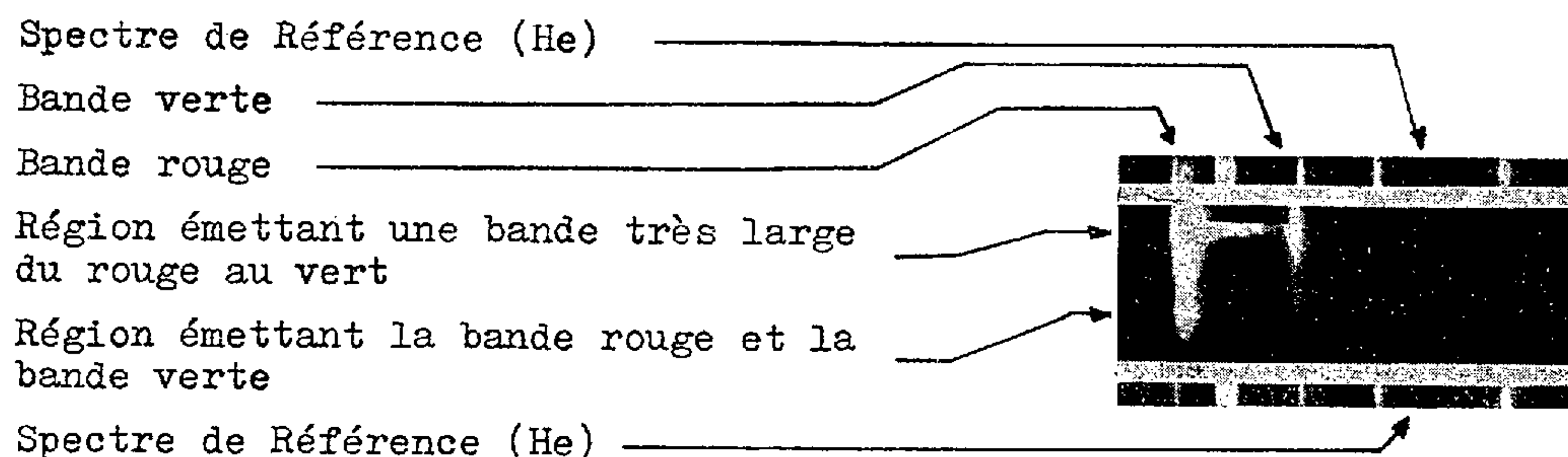



Fig. A.

Nous pensons que la cause de cette variation locale de la longueur d'onde émise réside dans les différences locales de concentration en impuretés.

*b.* Le chauffage du cristal au-dessus de la température ambiante fait toujours diminuer l'intensité de la bande rouge par rapport à celle de la bande verte. Pour les régions où il existait une émission jaune, le chauffage contribue également à atténuer cette émission au profit de la bande verte.

A une certaine température, comprise entre 150 et 300°C et dépendant étroitement du cristal observé, on assiste généralement à une disparition complète de l'émission rouge.

Ce phénomène est parfaitement reversible : On constate qu'après refroidissement, la bande rouge réapparaît avec, toutefois, une intensité réduite. Cette évolution est illustrée par les photographies suivantes :

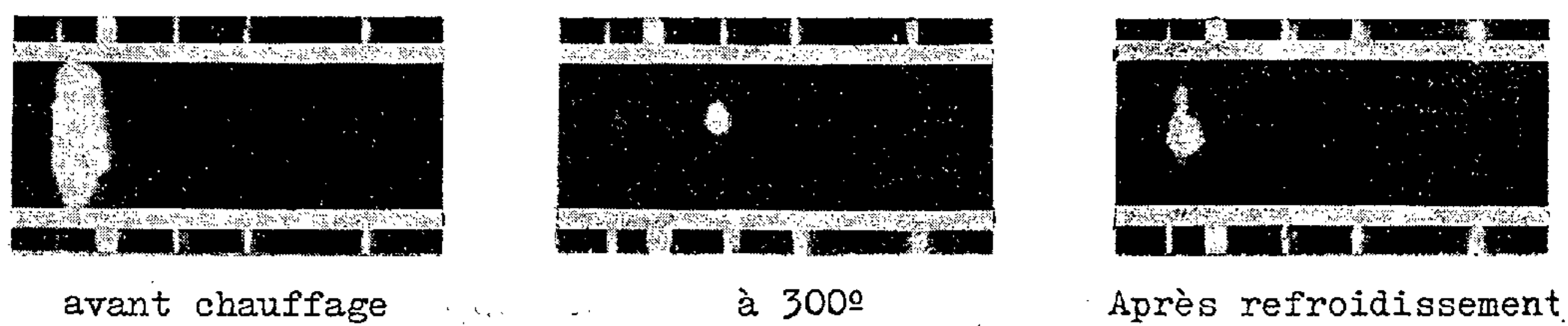



Fig. B.

Sans qu'il nous soit actuellement possible de l'interpréter parfaitement, nous estimons que la disparition de l'émission rouge provient du fait que cette dernière serait due à des transitions vers les centres luminogènes de l'argent et que, à température suffisamment élevée, ces centres sont occupés par des électrons thermiques. Seule subsiste alors l'émission verte qui correspond à des transitions complètes de la bande de conduction à la bande de valence.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) F. Davoine, P. Pinard et M. Martineau, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 121.

(2) R. Gauthier, *Diplôme d'études supérieures*, Lyon, 1960.

(3) C. E. Bleil, D. D. Snyder et Y. T. Sihvonen, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 1522.

(4) F. Bombre et F. Gans, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2209.

(*Institut National des Sciences appliquées, Département de Physique, Lyon.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption du 2.6-diméthylnaphtalène à basse température.* Note (*) de M. **Marcel Bénarroche**, transmise par M. Auguste Rousset.

La théorie de l'exciton quasi hydrogénoïde permet d'expliquer très complètement le début du spectre d'absorption du 2.6-diméthylnaphtalène pur à 4°K. Plusieurs raies excitoniques servent d'origines à la structure vibrationnelle.

Dans un article récent, P. Pesteil [1] a étendu au cas des cristaux organiques la théorie de l'exciton quasi hydrogénoïde, jusque-là seulement admise pour les cristaux minéraux.

Ceci lui a permis d'expliquer simplement un grand nombre de raies qui se répartissent en une série obéissant à une relation de la forme

$$\nu' = A - \frac{B}{n^2} \qquad (n \text{ entier}).$$

Il m'a semblé intéressant de vérifier cette théorie, non plus seulement pour des corps purement aromatiques (benzène, naphtalène, phénanthrène) mais aussi pour des corps aromatiques méthylés.

Le 2.6-diméthylnaphtalène se prête facilement à ce genre d'étude : à 4°K (ou même à 20°K) il donne un spectre d'absorption comportant de nombreuses raies relativement fines.

On obtient aisément, par cristallisation entre deux disques de silice, des lames minces monocristallines.

Les spectres électroniques (absorption et fluorescence) du 2.6-diméthylnaphtalène ont déjà été étudiés par Zmerli et Poulet [2] mais ces auteurs se plaçaient dans le cadre de la théorie de Davydov [3].

Par analogie avec les résultats trouvés par Pesteil [1], j'ai essayé d'expliquer les raies observées par une formule en $A - (B/n^2)$, en admettant que la première bande, très large, correspond au niveau $n = 3$.

Les niveaux $n = 4$, 5, 6, 7, 9 et 10 s'imposent alors comme étant les raies de fréquence 30 995, 31 086, 31 139, 31 170, 31 204 et 31 214 cm$^{-1}$. A et B étant déterminés par la connaissance de deux raies seulement, je les ai calculés en prenant tous les couples de raies possibles, et en faisant la moyenne des résultats ainsi trouvés.

Avec la formule

$$\nu' = 31\,256 - \frac{4\,100}{n^2} \quad (\text{en cm}^{-1}),$$

les six raies précédentes sont évaluées avec une erreur négligeable (1 cm$^{-1}$).

En cherchant alors systématiquement les raies correspondant à $n = 3$; $n = 8$, $n\infty$, j'ai trouvé les raies faibles suivantes :

30 789 $cm^{-1}$ pour 30 790 $cm^{-1}$ ($n = 3$);

31 190 $cm^{-1}$ pour 31 190 $cm^{-1}$ ($n = 8$);

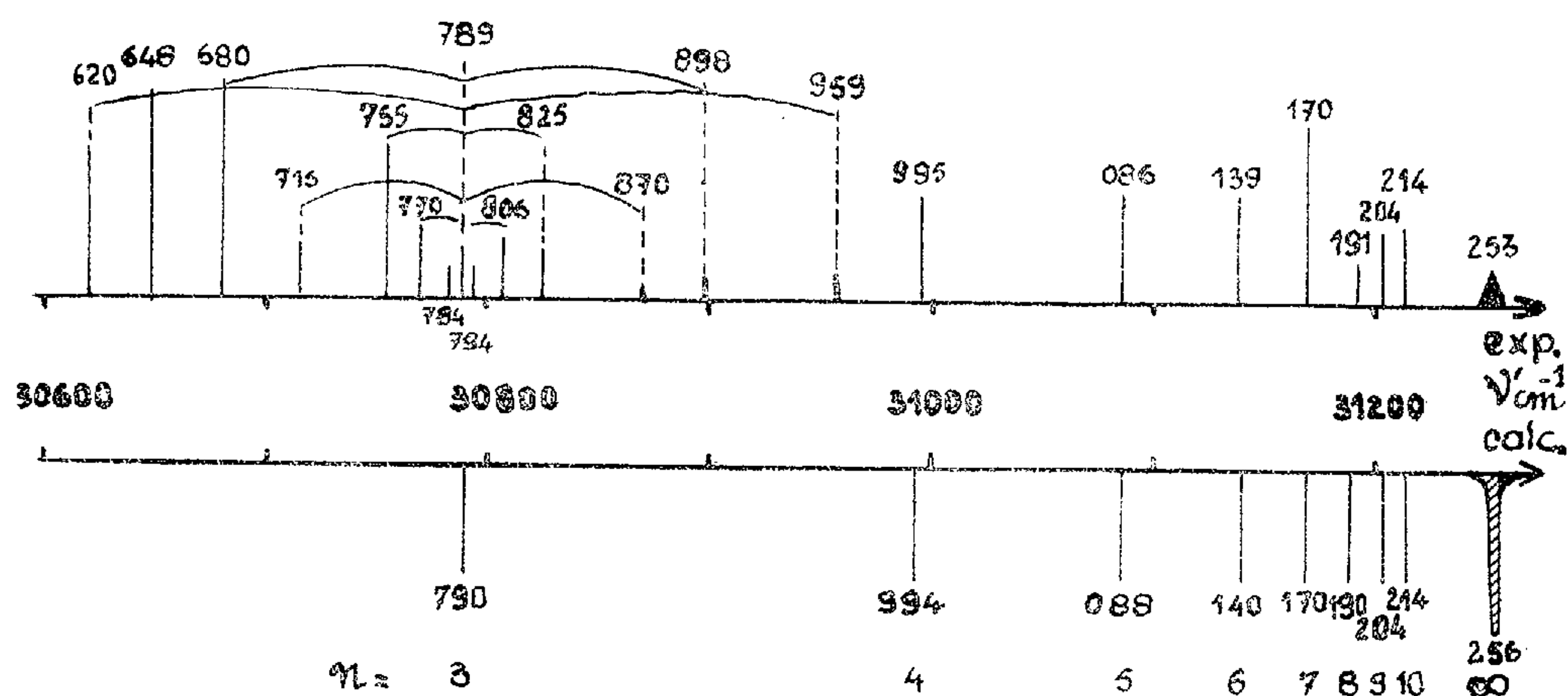
31 253 $cm^{-1}$ pour 31 256 $cm^{-1}$ ($n\infty$).

D'autre part les fortes raies 30 620 et 30 680 $cm^{-1}$ observées au début du spectre sont symétriques par rapport à 30 790 $cm^{-1}$ ($n = 3$) de raies beaucoup plus faibles : 30 959 et 30 898 $cm^{-1}$.

Quatre autres couples de raies, toujours symétriques par rapport au niveau $n = 3$, ont également été observés.

Ces différents couples, d'intensités très inégales, proviennent de l'éclatement du niveau $n = 3$ et peuvent, peut-être, être attribués à l'effet Stark de l'exciton placé dans le champ cristallin [4].

Le graphique ci-dessous résume les résultats précédents.




Enfin j'ai observé, avant les fortes raies 30 620, 30 648 et 30 680 $cm^{-1}$ plusieurs raies : 30 595 (f), 30 557 (f) et 30 470 (m) $cm^{-1}$ qui proviennent vraisemblablement aussi de l'éclatement d'un des niveaux excitoniques mais dont je n'ai pu trouver les symétriques.

Quant aux autres raies d'absorption j'ai pu les expliquer à l'aide de quatre fréquences de vibration seulement : 485, 747, 939 et 1 169 $cm^{-1}$. Il y a, me semble-t-il, plusieurs origines : les raies fortes se rapportent en général à 30 648 et 30 680 $cm^{-1}$, mais les raies moyennes et faibles ont souvent d'autres origines : soit d'autres raies provenant du niveau $n = 3$, soit des raies représentant d'autres niveaux ($n = 5$, 6, 7 et 10).

Finalement entre 30 600 et 33 600 $cm^{-1}$, j'ai observé 65 raies. 62 ont été expliquées comme indiqué précédemment et l'écart quadratique moyen entre $\nu'$ calculé et $\nu'$ expérimental est seulement de 2,1 $cm^{-1}$.

Il résulte de cette étude que :

1° La transition électronique pure a une forme quasi hydrogénoïde $[(A - B/n^2)]$, chaque niveau (surtout $n = 3$) étant éclaté en un grand nombre de composantes.

2° Les fréquences vibrationnelles trouvées se conservent dans leurs combinaisons et leurs harmoniques. La structure vibrationnelle a plusieurs origines.

Le spectre de fluorescence dont l'étude est actuellement en cours fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) P. PESTEIL, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 661.

(2) A. ZMERLI et H. POULET, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1177.

(3) A. S. DAVYDOV, *J. Exp. Theor. Phys. U. R. S. S.*, 18, 1948, p. 210.

(4) A. CIAIS et P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 849.

*(Laboratoire de Physique P. C. B. 1, Faculté des Sciences, Marseille.)*

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire des protons dans les argiles.* Note de MM. **Pierre Ducros** et **Marcel Dupont**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie par résonance magnétique nucléaire l'eau interfeuillet de plusieurs argiles. Certaines d'entre elles présentent des raies de résonance dont la finesse montre que les protons sont animés de mouvements rapides. L'hypothèse d'un échange rapide de protons entre molécules voisines est proposée.

La structure de l'eau interfeuillet dans les argiles est mal connue. Nous avons entrepris l'étude de la résonance magnétique nucléaire des protons de cette eau.

A la température ambiante, le spectre de résonance ne comporte qu'une raie dont le maximum correspond à la fréquence de résonance du proton libre. Nous avons mesuré les largeurs de raies $\Delta H$ (prises entre maximum et minimum de la dérivée) ainsi que les seconds moments $M_2$ des courbes d'absorption $\chi''(H)$. Les données suivantes ont été obtenues avec les minéraux en poudre, en prenant la moyenne de quatre à cinq résultats par mesure.

| Minéral. | ΔH (Oe). | $M_2$ (Oe). |
|---|---|---|
| Montmorillonite Ni de Camp-Bertaut..... | 0,41 | 0,59 |
| » Ca » ..... | 0,43 | 0,96 |
| » Mg » ..... | 0,48 | 0,65 |
| » Na » ..... | 0,54 | 0,98 |
| Illite du Puy-en-Velay.................. | 0,45 | 0,49 |
| Hectorite Na de Hector................. | 0,30 | 0,53 |
| Halloysite (provenance inconnue)........ | <0,1 | - |
| Nontronite de Garfield.................. | 2,87 | 1,88 |
| Vermiculite Mg (provenance inconnue).... | 2,64 | 3,56 |
| Pyrophyllite (provenance inconnue)...... | 2,78 | 2,66 |

Pour ces différentes mesures, la précision est de l'ordre de 5 % pour $\Delta H$ et 10 % pour $M_2$.

Nous constatons que les minéraux étudiés se partagent en deux catégories : ceux qui présentent une raie de résonance étroite (montmorillonite, hectorite, halloysite et illite) et ceux qui présentent une raie plus large (nontronite, vermiculite, pyrophyllite).

La déshydratation sur $P_2O_5$ des argiles de la première catégorie fait diminuer progressivement l'intensité des raies de résonance et en même temps les élargit. On peut donc admettre que les protons qui résonnent correspondent à l'eau interfeuillet et à l'eau de surface et que les protons des groupes OH des feuillets correspondent à une raie large généralement noyée dans le bruit de fond.

La raie caractéristique des protons des groupes OH des feuillets apparaît dans le cas de la pyrophyllite qui ne possède pas d'eau interfeuilet. Par

contre, dans le cas de la nontronite et de la vermiculite, nous observons la résonance des protons de l'eau interfeuillet.

La largeur de raie dans la nontronite est peut-être due à l'effet du paramagnétisme des ions $Fe^{3+}$ du feuillet sur les protons, ce qui rend difficile toute interprétation dans le cas de ce minéral.

Le fait que les raies de résonance de la montmorillonite, de l'hectorite, de l'halloysite et de l'illite soient fines montre que les protons sont animés de mouvements rapides, incompatibles avec une structure rigide des molécules d'eau proposée par certains auteurs (1) à (5). Nous avons affaire à une sorte de liquide à deux dimensions comme le suggère Meyring (6). Il peut s'agir de mouvements de la molécule d'eau entière comme dans le cas des zéolithes (7) ou d'un échange rapide de protons entre molécules voisines (8). La première hypothèse devrait conduire à l'existence d'un doublet dans une structure anisotrope (9). L'inexistence d'un tel doublet nous fait pencher vers la seconde hypothèse.

Si les expériences en cours la confirmaient, cela signifierait que l'eau interfeuillet de certaines argiles est un milieu hautement ionisé dans lequel les protons se déplacent rapidement en changeant de molécule, par rupture de liaisons hydrogènes, au moins $10^6$ fois/s dans la montmorillonite. Ce mouvement serait beaucoup plus lent dans le vermiculite.

(1) S. B. Hendricks et M. E. Jefferson, *Amer. Mineral*, 23, 1938, p. 863.
(2) H. H. Macey, *Trans. Ceram. Soc. (Engl)*, 41, 1942, p. 73.
(3) I. Barshad, *Amer. Mineral.*, 34, 1949, p. 675.
(4) J. Merring, *Trans. Faraday Soc.*, 42 B, 1946, p. 205.
(5) C. H. Edelman et J. C. L. Favejee, *Z. Krist.*, 102, 1940, p. 417.
(6) J. Longuet-Escard, J. Meyring et G. W. Brindley, *Proceeding of International Congress of Geology*, Copenhague, 1960 (sous presse).
(7) P. Ducros, *Thèse, Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, 83, 1960, p. 85.
(8) H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 162; H. S. Gutowsky et A. Saika, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1688.
(9) P. Averbuch, P. Ducros et X. Pare, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 322.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal* et *Laboratoire de Physique générale, Grenoble.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Vie moyenne des premiers états excités des noyaux des ors* 192, 193, 195 *et du mercure* 195. Note (*) de M. **Jerzy Jastrzebski** [1] et Mme **Pierrette Kilcher**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons mesuré la vie moyenne du premier état excité dans $^{193}$Au (4,2 ± 0,6 ns) et $^{195}$Au (3,2 ± 0,5 ns) et déterminé la valeur limite 0,8 ns pour le premier état excité dans $^{195}$Hg et 0,7 ns dans $^{192}$Au.

Les niveaux dont nous nous sommes proposés de mesurer le temps de vie sont les premiers états excités de $^{193}$Au, $^{195}$Au et $^{195}$Hg dont les énergies E sont respectivement 37,9, 61,5 et 37,2 keV et un niveau dans $^{192}$Au qui se désexcite par une transition de 31,5 keV.

Pour cela nous avons monté sur un spectromètre β type Slätis Siegbahn un dispositif de coïncidences rapides avec un convertisseur temps amplitude de type Green-Bell déjà décrit [2]. Profitant d'une relativement bonne résolution de ce spectromètre par rapport aux techniques par scintillations (∼ 5 % dans le cas de nos mesures) nous avons pu bien déterminer l'énergie de la raie de conversion choisie et éviter ainsi les ambiguïtés rencontrées pour les raies de basse énergie quand on travaille uniquement avec des cristaux. Le temps zéro du convertisseur était déterminé par une impulsion provenant soit d'un cristal NaI (Tl) soit d'un cristal organique de 1 cm d'épaisseur monté près de la source dans le spectromètre. Les électrons des raies de conversion analysés en énergies par le spectromètre β ont été détectés par un cristal d'anthracène. Les étalonnages en temps étaient faits avec une source de $^{60}$Co.

Nos sources ont été obtenues par irradiation d'or par des protons d'énergie ∼ 100 MeV au synchrocyclotron d'Orsay et ensuite par séparation isotopique du mercure radioactif [3], [4]. La collection des ions de mercure se faisait sur des feuilles d'aluminium de 3/1000e de mm d'épaisseur collées sur un support de LC 600 et il était aussi possible de travailler en coïncidences $e^- - e^-$. Pour les isotopes de l'or les mesures ont été effectuées par coïncidences $e^- - \gamma$ en prenant les électrons de conversion sur les couches L ou M dans la voie $e^-$ et les $\gamma$ alimentant ces niveaux dans l'autre voie. Pour $^{195}$Hg nous avons effectué les coïncidences $e^- - e^-$ en prenant d'un côté les électrons de conversion L de la transition de 37,2 keV (après l'analyse énergétique par le spectromètre β) et de l'autre côté les électrons de conversion de la transition isomérique M4 de 123 keV détectés par un cristal organique mince. La figure (1) représente les résultats de nos mesures pour $^{193}$Au.

Nous avons trouvé $T_{1/2} = 4,2 \pm 0,6$ ns pour $^{193}$Au et $T_{1/2} = 3,2 \pm 0,5$ ns pour $^{195}$Au.

Pour le temps de vie du premier état excité dans $^{195}$Hg nous obtenons 0,8 ns comme valeur limite. Il est intéressant de remarquer que d'après un nouveau travail de Jung et Svedberg (5) le niveau à 37,2 keV n'est pas

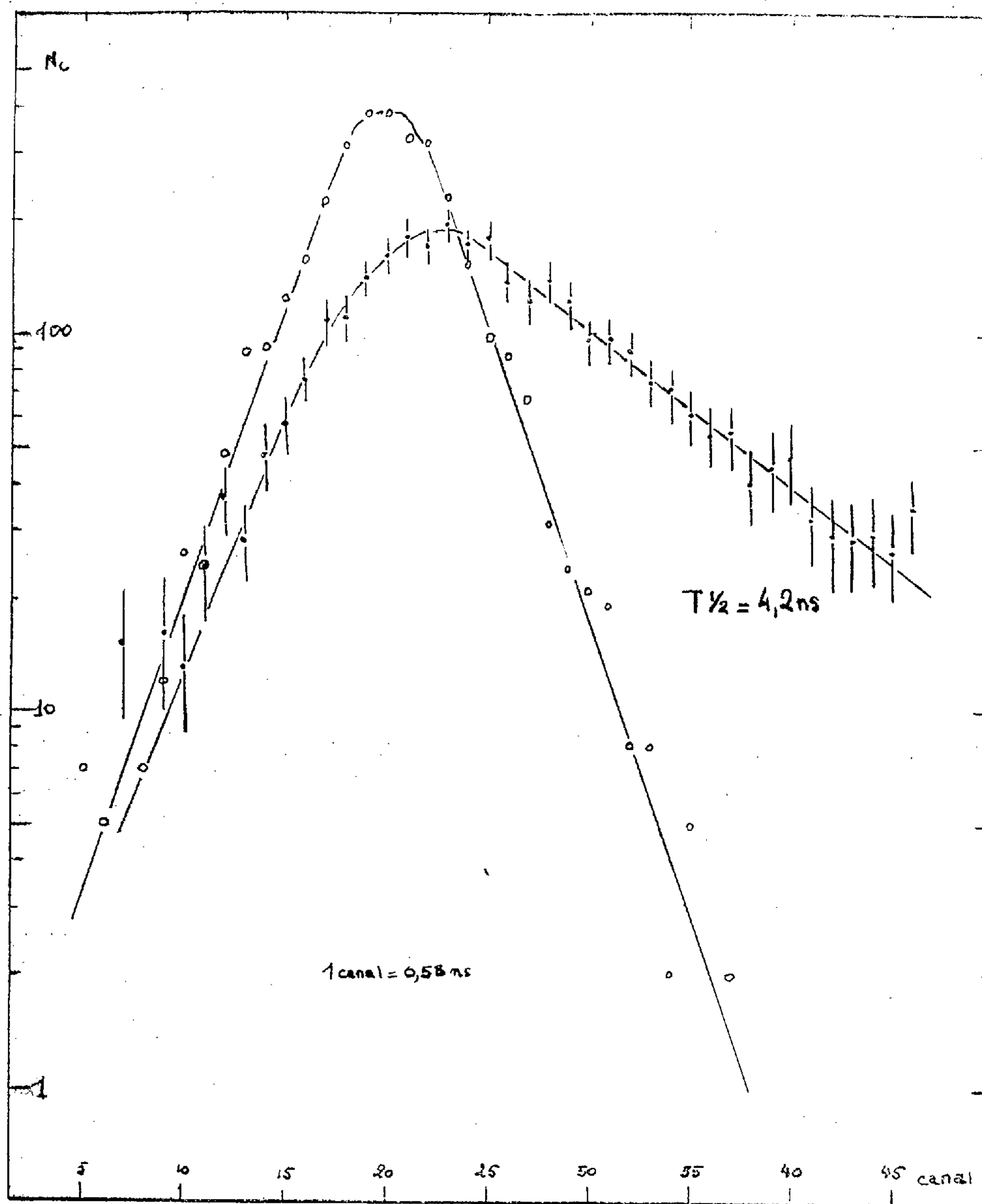



Fig. 1. — Résultats des mesures de la période du premier niveau excité dans $^{193}$Au.

alimenté directement par la transition isomérique M4 de 123 keV comme cela était admis avant (6) mais par une cascade 123 keV (M4) 16 keV (M1). Ainsi notre mesure donne la valeur limite pour les périodes des deux premiers états excités de ce noyau.

Pour la transition de 31,5 keV dans $^{192}$Au nous avons effectué les coïncidences entre les électrons de conversion sur la couche M et les $\gamma$ de 275 keV

qui sont en coïncidence (7). Supposant que le $\gamma$ de 275 keV précède la transition de 31,5 keV, qui probablement va au niveau fondamental, nous avons obtenu la valeur limite pour sa période égale à 0,7 ns.

Nos résultats pour $^{195}$Au sont en bon accord avec les récentes mesures de P. Reyer-Suter et T. Suter (8).

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) De l'Institut de Recherches nucléaires, Varsovie.

(2) M. Vergnes et J. Jastrzebski, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 669.

(3) R. Bernas, J. L. Sarrouy et J. Camplan, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 191 A.

(4) J. Jastrzebski et P. Kilcher, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 525.

(5) B. Jung et J. Svedberg, *Ark för Fysik*, 19, n° 32, 1961, p. 447.

(6) B. S. Dzelepov et L. K. Peker, *Decay shemes of Radioactive nuclei*, 1958.

(7) J. Jastrzebski et P. Kilcher, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2221.

(8) P. Reyer-Suter et T. Suter, *Ark. för Fysik*, 20, nos 1-2, 1961, p. 187.

*(Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Études potentiocinétique et intensitocinétique de l'effet de l'ion* $Zn^{++}$ *sur l'électrodépôt du cobalt.* Note (*) de M. **Jerzy Mindowicz**, Mme **Carmen Capel-Boute** et M. **Claude Decroly**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence d'ions $Zn^{++}$ peut produire un effet inhibiteur marqué sur la réaction de décharge des ions $Co^{++}$. L'allure des courbes potentiocinétiques et intensitocinétiques, obtenues sur cathode d'or en solutions de chlorures, rappelle celles observées habituellement par ces méthodes pour les phénomènes de passivation anodique. On constate que l'apparition de ce phénomène de « passivation cathodique » dépend du rapport des concentrations en ions $Zn^{++}$ et $Co^{++}$, de la température et de l'acidité.

D'après sa tension normale de dépôt de — 0,76 V et la forte surtension de l'hydrogène sur le zinc, le cation $Zn^{++}$ devrait être considéré comme une impureté non nuisible au dépôt du cobalt, si toute l'expérience industrielle ne prouvait le contraire.

Des travaux antérieurs effectués dans notre laboratoire au sujet de l'influence du zinc sur l'électrodépôt du cobalt en milieu de sulfates ([1]), ([2]), ont conduit à l'hypothèse que le codépôt, en apparence paradoxale, de ces deux métaux résulte du freinage de la réaction de décharge des ions $Co^{++}$ par suite d'un phénomène d'inhibition secondaire, attribué à la formation possible d'une couche d'hydroxyde de zinc dans le film cathodique. Les examens de structure des dépôts obtenus dans ces conditions et présentant des teneurs relatives en zinc nettement plus élevées que celles de l'électrolyte, ont montré, dans tous les cas, une stratification particulière : une couche initiale riche en cobalt est suivie d'une couche riche en zinc.

Par ailleurs, un ensemble de recherches ont été effectuées dans notre laboratoire en vue d'étudier la cause de la surtension élevée des métaux du groupe fer, cobalt, nickel.

Ces recherches ont exigé la réalisation préalable d'une cellule d'électrolyse, particulièrement conçue pour l'étude de la surtension cathodique des métaux ([3]), et d'un potentiostat électronique approprié, pour l'établissement de courbes de polarisation potentiostatiques, potentiocinétiques et intensitocinétiques.

Le programme expérimental de ces recherches a comporté, entre autres, l'étude systématique de l'influence de la température et de la concentration des cations déposables, en absence et en présence de divers cations monovalents et bivalents non déposables, en solutions aqueuses de leurs chlorures, la concentration de l'anion $Cl^-$ étant maintenue constante.

Il était particulièrement intéressant dans ces conditions d'appliquer ces mêmes techniques standardisées au cas du cation $Zn^{++}$ et de comparer ses effets, dans les mêmes conditions de concentration relative et de tempé-

rature, à ceux des autres cations bivalents non déposables déjà étudiés, $Ca^{++}$, $Ba^{++}$, $Sr^{++}$, $Mg^{++}$.

En effet, en présence de l'ion $Co^{++}$ aucun de ces cations ne change qualitativement l'allure des courbes potentiocinétiques et intensitocinétiques obtenues, sauf quand le rapport de concentration du cation déposable au cation étranger est suffisamment faible pour produire l'apparition d'un courant limite de diffusion. Dans le cas du cation zinc, au contraire, pour toutes les températures (20, 30, 40, 50 et 60°C) et tous les rapports de concentrations $Co^{++}/Zn^{++}$ étudiés (9/1, 8/2, 6/4, 4/6 et 2/8), les courbes potentiocinétiques prennent une allure particulière, rappelant, de façon frappante, celle des courbes de passivation anodique (*fig.* 1; vitesse de polarisation cathodique : 40 mV/mn).

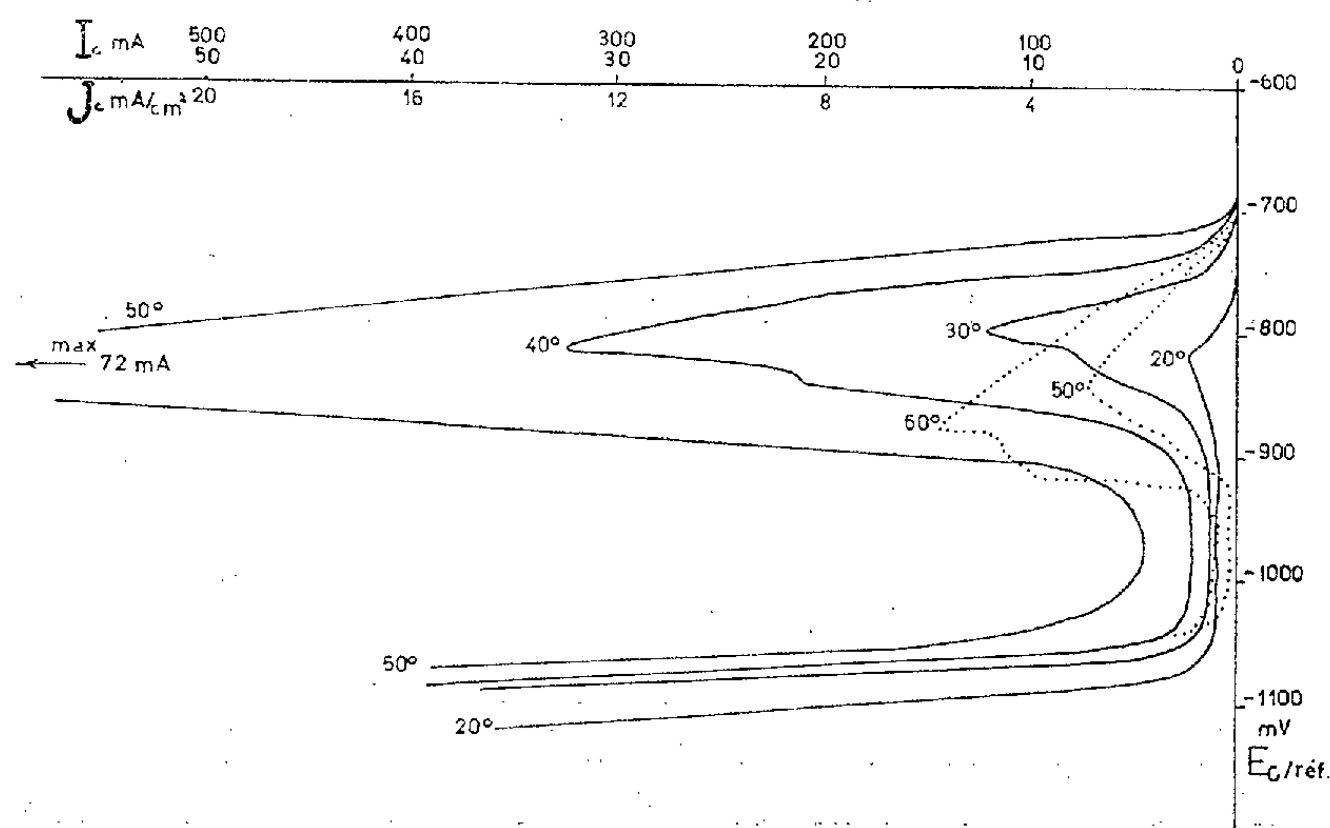



Fig. 1. — Courbes de polarisation cathodique potentiocinétiques (vitesse de polarisation 40 mV/mn) sur cathode d'or (S = 2,5 cm²).

Solution (0,8 m Co $Cl_2$ + 0,2 m Zn $Cl_2$ + 0,1618 m acide borique); pH 4.
Électrode de référence Ag/Ag Cl dans la même solution, à même température.
Courbes : en trait plein (échelle 50 mA); en pointillé (échelle 500 mA).

Un premier accroissement, plus ou moins important, du courant se situe effectivement dans le domaine de tension propre à la décharge des cations $Co^{++}$ et $H^{+}$. Mais, il est suivi d'une *diminution plus ou moins brutale de l'intensité, qui reste à une valeur réduite jusqu'à ce que soit atteinte la tension habituelle de décharge du cation* $Zn^{++}$ (relevée précédemment pour ce cation seul dans les mêmes conditions de température et de concentration). Dès cette tension atteinte, il se produit un nouvel accroissement important du courant. Il semble bien ainsi que la réaction de décharge des cations $Zn^{++}$ succède à celle des cations $Co^{++}$ seulement après un intervalle de tension, dans lequel les premières réactions paraissent manifestement freinées. Cette vue des phénomènes trouve clairement sa confir-

mation dans l'allure des courbes intensitocinétiques (*fig.* 2; vitesse de polarisation : 4 mA/mn) : la tension d'électrode propre à la décharge simultanée de $Co^{++}$ et $H^{+}$ se maintient pratiquement constante jusqu'à une *intensité limite*, fortement influencée par la température, et pour laquelle la tension tombe verticalement à la tension habituelle de décharge de $Zn^{++}$.

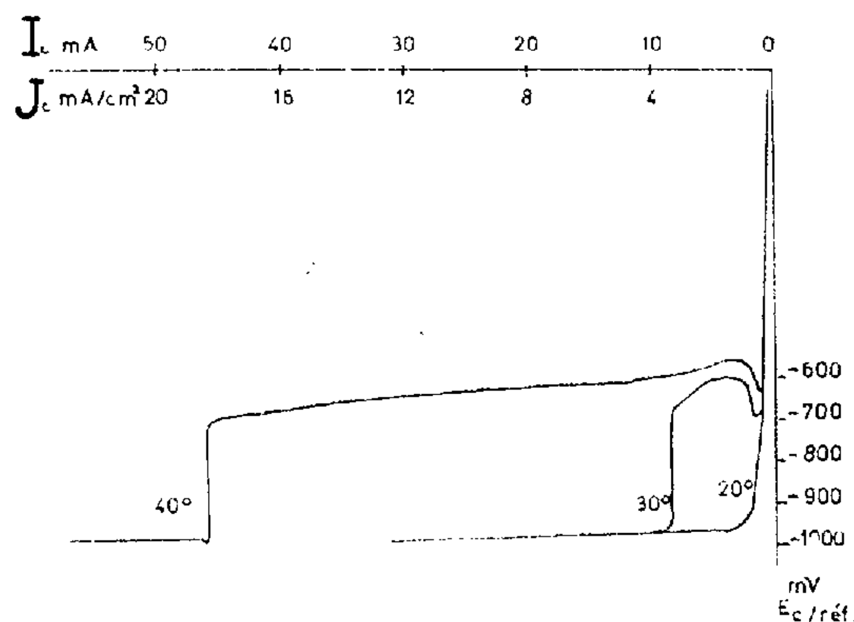



Fig. 2. — Courbes de polarisation cathodique intensitocinétiques (vitesse de polarisation 4 mA/mn). Mêmes électrodes et solution.

Cette étude systématique a permis d'observer que l'inhibition de la réaction cathodique de dépôt du cobalt en présence d'ions zinc est d'autant plus rapide et plus complète que la température est plus basse et la concentration relative en $Zn^{++}$ plus élevée.

Quelques observations nous ont montré également qu'une plus grande acidité semble s'opposer, au contraire, à la formation du film inhibiteur.

L'hypothèse émise précédemment ([2]) selon laquelle un film d'hydroxyde de zinc formé sur la cathode gênerait l'approche et la décharge des ions $Co^{++}$, reste en harmonie avec ces nouvelles observations.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) M. Yunus, *Thèse*, Bruxelles, 1961.

([2]) M. Yunus, C. Capel-Boute et C. Decroly, Communication aux *Journées d'Automne* 1961 de la Société française de Métallurgie (à paraître dans les *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*).

([3]) J. Mindowicz, Communication à la 12e *réunion du C. I. T. C. E.* (Bruxelles, avril 1961) (à paraître dans *Electrochimica Acta*).

(*Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Métallurgie et Électrochimie.*)

RADIOCHIMIE. — *Sur un réarrangement moléculaire de l'acide benzoïque sous l'effet du rayonnement γ du cobalt* 60. Note (*) de M. **Jean-Pierre Adloff** et Mme **Monique Ricq**, présentée par M. Francis Perrin.

Sous l'effet du rayonnement γ du cobalt 60, l'acide benzoïque marqué sur le radical acide est transformé en acide benzoïque marqué sur le noyau, avec un rendement radiochimique G = 0,01 (1):

L'utilisation de molécules marquées par des isotopes radioactifs (carbone 14, tritium) a permis dans de nombreux cas d'élucider le mécanisme de réactions chimiques. Lee et al. ont utilisé le radiocarbone pour étudier des réactions de réarrangement moléculaire se produisant sous l'effet des radiations ionisantes. C'est ainsi que l'éthanol ($^{14}$C)-1 irradié en solution aqueuse par le rayonnement du cobalt 60 est partiellement transformé en éthanol ($^{14}$C)-2 avec un rendement radiochimique G = 0,04 (1). Récemment Wilzbach (2) observait que lors de l'irradiation par le rayonnement γ de toluène marqué par le tritium sur le groupe méthyle, apparaissait du toluène marqué sur le noyau, avec un rendement G = 0,28 en phase gazeuse, et 0,063 en phase liquide.

Selon l'auteur cet échange entre les atomes de tritium du groupe latéral et les atomes d'hydrogène du cycle peut s'expliquer par la réaction d'un radical tolyle avec un atome de tritium libre ou lié, ou plus vraisemblablement par la formation d'un composé cyclique intermédiaire à sept atomes de carbone, ion tropylium $C_7H_7^+$, déjà observé dans le spectre de masse du toluène (3). Les activités spécifiques relatives de l'acétylène et du benzène produits par la décomposition radiolytique du toluène tritié correspondent à un atome de tritium pour sept atomes de carbone, distribution qui pourrait précisément s'expliquer par un composé intermédiaire dans lequel les sept atomes de carbone seraient devenus indiscernables.

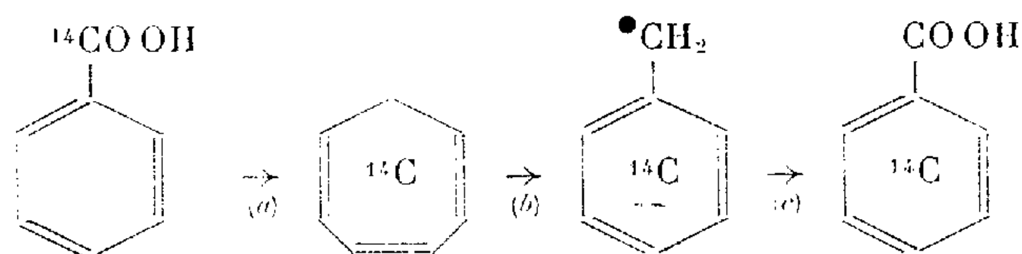
L'hypothèse de l'existence d'un dérivé symétrique se trouverait vérifiée par la mise en évidence d'un échange entre un atome d'une chaîne latérale et un atome du cycle benzénique. La présente Note rend compte de la première observation d'une réaction de ce type : échange entre l'atome de carbone du groupement carboxylique de l'acide benzoïque et un atome de carbone du noyau, lors de l'irradiation de l'acide benzoïque ($^{14}$COOH).

L'acide benzoïque ($^{14}$COOH) est préparé par action de $^{14}CO_2$ sur le bromure de phénylmagnésium, puis soigneusement purifié jusqu'à activité spécifique constante. Les dosages du radiocarbone sont effectués à l'aide d'une chambre d'ionisation, dans laquelle est introduit le gaz carbonique libéré par la combustion de l'échantillon selon la méthode de Van Slyke (4). Une partie de l'acide benzoïque est décarboxylé suivant la méthode de Mitscherlich et dosé, afin de s'assurer de l'absence de radiocarbone sur le noyau benzénique avant irradiation.

L'acide benzoïque, d'activité 75 μC, est irradié en solution aqueuse diluée et aérée, à pH 9, en ampoule scellée et à une température de 20°C. Le débit de dose de la source de cobalt 60 est de 250 000 rad/h. La dose totale d'irradiation est limitée à environ $2.10^{20}$ eV en raison de l'importance de la réaction radiolytique de décarboxylation. Après irradiation, l'acide benzoïque est reprécipité, purifié puis décarboxylé selon la méthode citée. Le benzène obtenu est transformé en dinitrobenzène, lequel est purifié jusqu'à activité spécifique constante. L'existence d'une activité dans ce produit final prouve la migration du carbone 14. Le rendement radiochimique de la réaction de réarrangement est environ G = 0,01, ce qui correspond à la transformation de 0,39 % des molécules d'acide benzoïque.

Dans l'attente d'autres résultats expérimentaux (cinétique de la réaction, analyse des produits de décomposition radiolytique, etc.), il est possible de proposer un mécanisme tenant compte des résultats déjà connus sur le comportement de l'acide benzoïque irradié en solution aqueuse [6], [7] et en adoptant l'hypothèse de Wilzbach.

La transformation pourrait s'effectuer en plusieurs étapes :




*a. Décarboxylation de l'acide benzoïque, ouverture du cycle et formation d'un cycle heptatriénique* $C_7H_8$ *ou d'un ion tropylium*, $C_7H_7^+$. — La décarboxylation de l'acide benzoïque irradié en solution aqueuse a été signalée par Downes [6] : l'ouverture du cycle peut se faire sous l'effet des radicaux H et OH avec intervention de l'oxygène, comme il a été montré par Stein et al. [8] et Daniels et al. [9] qui ont identifié l'aldéhyde muconique parmi les produits formés au cours de l'irradiation du benzène. La formation du dérivé intermédiaire interviendrait après cette suite de réactions. En effet, d'après les résultats de Rylander et al. [4] le réarrangement de l'ion benzyle en cycloheptatriène est possible en phase gazeuse, mais cette transformation directe n'a pas encore été observée en système condensé.

*b. Réarrangement du composé intermédiaire.* — Le composé intermédiaire conduit au radical benzyle, $C_6H_5CH_2^{\bullet}$, ne laissant au carbone 14 qu'une chance sur sept d'échapper au cycle. Cette étape se trouverait confirmée par la possibilité d'une transformation d'un cycle heptatriénique en noyau benzénique par élimination d'un atome de carbone [10]. Dans une thèse récente, R. T. Mullen [11] a également envisagé le réarrangement de cycloheptatriène en toluène pour expliquer la formation de composés marqués par le radiocarbone au cours de l'irradiation de benzène par des ions $^{14}C^+$ accélérés.

*c. Recarboxylation du radical benzyle.* — Les réactions de carboxylation sous l'effet du rayonnement γ de composés organiques, en solution aqueuse

ou à l'état pur, irradiés en atmosphère de $CO_2$ ont été signalées à plusieurs reprises ([12]), ([13]), ([14]) et ([15]).

L'une ou l'autre séquence de cette suite de réactions hypothétique pourrait être contrôlée par la détermination de la position du carbone 14 dans l'acide benzoïque ($^{14}C$).

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) M. Ricq, *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Strasbourg, 1961.

([2]) C. C. Lee et D. G. Lee, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 2315.

([3]) K. E. Wilzbach, *Conférence sur l'emploi des radioisotopes dans les Sciences physiques et dans l'Industrie*, Copenhague, 1960, Mémoire RICC/78.

([4]) P. N. Rylander, S. Meyerson et H. M. Grubb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 842.

([5]) Van Slyke et Folch, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 299.

([6]) A. M. Downes, *Austral. J. Chem.*, 11, 1958, p. 154.

([7]) W. A. Armstrong, B. A. Black et D. W. Grant, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1415.

([8]) G. Stein et J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3265.

([9]) H. Daniels, G. Scholes et J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 832.

([10]) J. D. Munro et P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3479.

([11]) R. T. Mullen, *Ph. D. Thesis*, 1961, U. C. R. L.-9603.

([12]) G. Scholes, M. Simic et J. Weiss, *Nature*, 188, 1960, p. 1019.

([13]) N. Getoff, G. Scholes et J. Weiss, *Tetrahedron*, 18, 1960, p. 17.

([14]) F. Cacace, G. Ciranni et E. Possagno, *Ann. Chim. Ital.*, 50, 1960, p. 920.

([15]) D. Hummel et H. Barzynski, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 1015.

(*Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg,
Département de Chimie nucléaire.*)

COUCHES MINCES. — *Sur un phénomène de résonance se produisant dans les couches minces d'or.* Note (*) de M. **Georges Rasigni**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a tracé, pour douze couches très minces d'or, les courbes donnant les variations de $2\nu\chi d$ et $(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)d$ en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée. Ces courbes sont analogues aux caractéristiques de résonateurs ayant une fréquence propre bien déterminée et un grand amortissement.

*Introduction.* — Dans des articles récents (1), (2), (3), on a étudié les phénomènes de résonance se produisant dans les couches très minces d'argent et de cuivre. On étudie maintenant ces phénomènes pour des couches très minces d'or, en déterminant les variations de $2\nu\chi$ et $(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)$ en fonction de la longueur d'onde. Les résultats obtenus sont analogues à ceux obtenus pour les couches minces d'argent, sauf en ce qui concerne l'action de l'air qui est pratiquement inexistante pour les couches minces d'or.

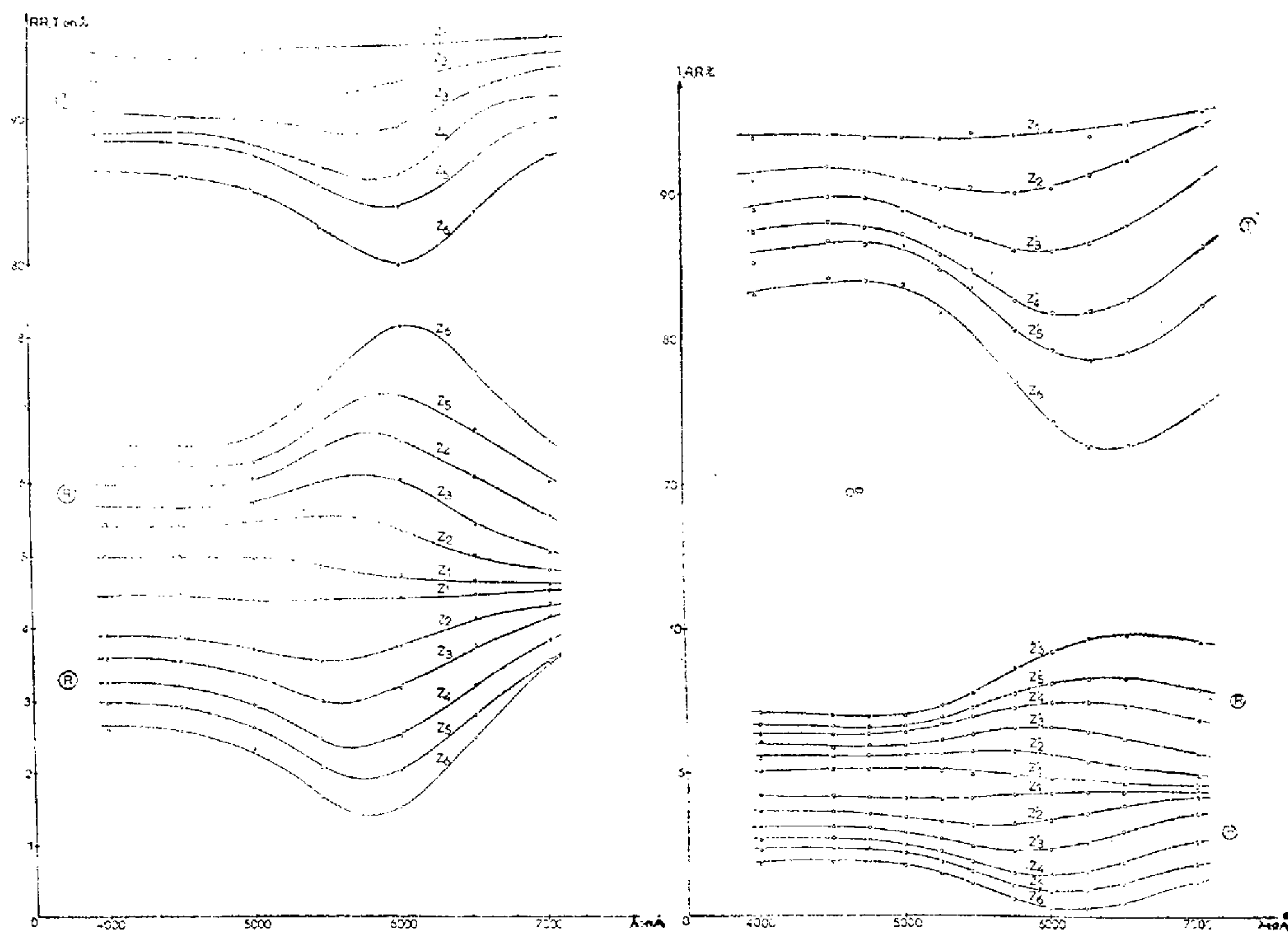


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de R, R′, T en fonction de la longueur d'onde pour six couches d'épaisseurs comprises entre 0,4 et 2,4 mμ.

Fig. 2. — Variation de R, R′, T en fonction de la longueur d'onde pour six couches d'épaisseurs comprises entre 0,5 et 3 mμ.

*Étude expérimentale des lames très minces d'or.* — Les lames d'or ont été déposées par vaporisation thermique, sous un vide de $5.10^{-6}$ Torr, sur un support prismatique en quartz. Un disque, genre disque de Talbot, permettait d'obtenir simultanément six couches dont les épaisseurs massiques (déduites d'une pesée) croissaient approximativement en progression arithmétique.

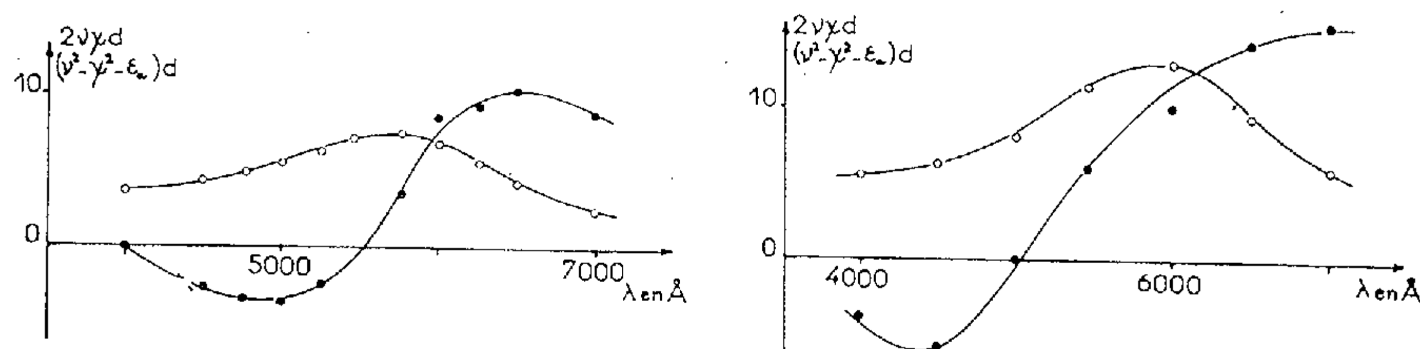



Fig. 3. — Variations de $2\nu\varkappa d$ (cercles blancs) et de $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_0)d$ (cercles noirs) en fonction de la longueur d'onde : *a*, $d = 1$ mμ; *b*, $d = 1,6$ mμ.

Ces six premières couches, numérotées $Z_1$ à $Z_6$, et d'épaisseurs respectives : 0,4, 0,8, 1,2, 1,4, 2 et 2,4 mμ, ont été étudiées à l'aide de 11 radiations lumineuses; les six autres couches numérotées de $Z'_1$ à $Z'_6$ et d'épaisseurs respectives 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 et 3 mμ ont été étudiées à l'aide de sept radiations.

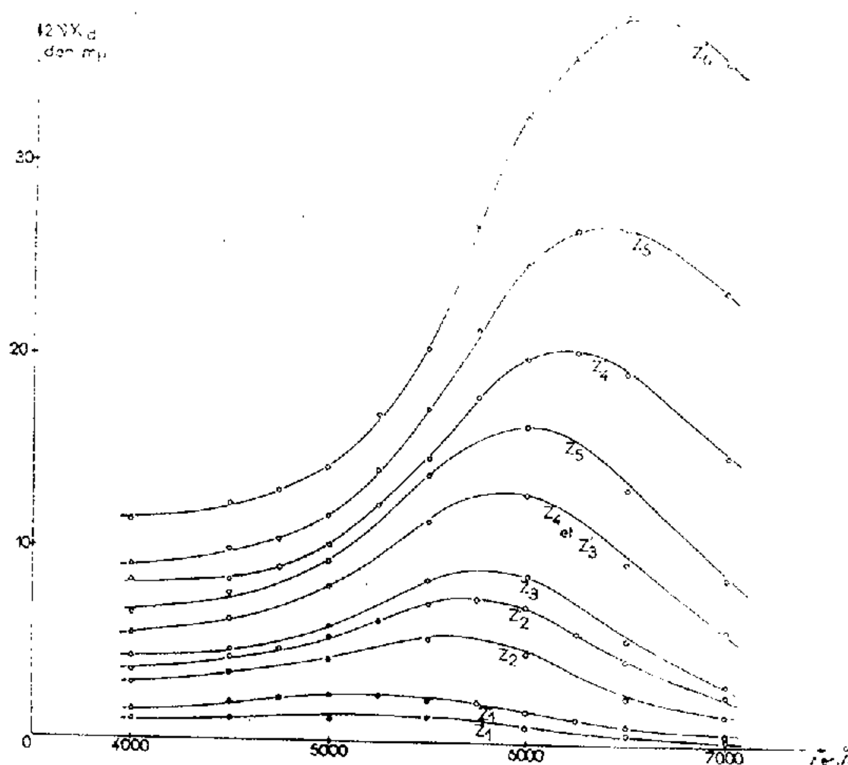



Fig. 4. — Variations de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde.

On a mesuré pour les 12 couches et les diverses radiations, le facteur de transmission T et les facteurs de réflexion : côté air R et côté support R' [4]. Les mesures ont été faites sous le vide même ayant servi à préparer les lames, puis à l'air. Les résultats sont pratiquement identiques dans les deux cas.

*Résultats.* — Les figures 1 et 2 montrent les variations de R, R', T en fonction de la longueur d'onde. On ne peut manquer d'être frappé par la

remarquable régularité de ces courbes. En effet, pour une même couche, R, R′ et T passent par des extrémums pour une même radiation. La longueur d'onde de cette radiation augmente quand l'épaisseur de la couche croît.

La relation de Wolter (5) étant vérifiée pour des couches aussi minces, il n'est pas possible de déterminer les indices de réfraction $\nu$, d'extinction $\varkappa$ et l'épaisseur $d$ de la couche en déterminant seulement R, R′ et T.

Cependant, il est possible de déterminer $2\nu\varkappa d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a) d$ à l'aide des formules de Wolter (5), comme il a déjà été fait pour les couches d'argent (1).

La figure 3 montre, de façon remarquable, l'analogie des courbes $2\nu\varkappa d$ et $(\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a) d$ avec la caractéristique de résonateurs de fréquence propre déterminée et de grand amortissement. De plus, la figure 4 montre que la résonance se déplace régulièrement vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur de la couche croît. Quand l'épaisseur de la couche tend vers zéro, la longueur d'onde de résonance tend approximativement vers 5 500 Å.

*Conclusion.* — L'étude des phénomènes de résonance sur les métaux nobles (cuivre, argent, or) montre de façon sûre l'existence, pour ces corps pris en couches très minces, de fréquences de résonance situées dans la partie visible du spectre. Nous donnerons dans une prochaine publication une interprétation théorique de ces phénomènes en faisant appel aux électrons « liés » à l'intérieur de l'atome.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 882 et 1049.
(2) G. Rasigni et P. Rouard, *J. Phys. Rad.*, (sous presse).
(3) R. Payan et G. Rasigni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1272.
(4) D. Malé, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.
(5) A. Wolter, *Z. Phys.*, 105, 1937, p. 269.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Résistivité à l'état massif d'échantillons d'étain de différentes puretés et libre parcours des électrons à la température de l'hélium liquide.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Frédéric Montariol**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré qu'à la température de l'hélium liquide les dimensions des échantillons ont une influence sur la résistivité d'autant plus importante que le métal est plus pur. La résistivité à l'état massif et le libre parcours des électrons à 4,2°K pour des étains de diverses puretés ont été calculés à l'aide des formules établies par Mac Donald.

Ayant constaté pour un même métal des variations de la résistivité à 4,2°K lorsque les diamètres des échantillons étaient différents, nous avons été amenés à étudier de façon systématique l'influence de cette dimension sur la valeur de la résistivité observée. Nous avons soumis une série de fils cylindriques d'étain de puretés différentes (recuits sous vide à 210°C pendant 36 h) à des amincissements successifs par attaque chimique à l'aide de notre bain de brillantage [1]. Cette méthode permet de conserver au métal sa structure initiale lorsqu'on passe d'un diamètre à un autre.

Les résultats des mesures de résistance sont reportés sur la figure 1 en fonction de l'inverse du diamètre.

Pour ces échantillons de haute pureté nous pouvons constater un accroissement important de la valeur de la résistivité mesurée lorsque le diamètre décroît, ce qui n'est point le cas pour des métaux moins purs. Ainsi l'étain Pass n° 1 ($\rho_{4,2°K} = 224.10^{-10}\,\Omega$.cm) et le métal obtenu après dix passages de zone fondue sur cet étain ($\rho_{4,2°K} = 77.10^{-10}\,\Omega$.cm) ne présentent aucune variation décelable de résistivité lorsqu'on passe de 5 à 1 mm.

On sait que la résistivité d'un métal est due essentiellement aux collisions des électrons de conduction avec les défauts réticulaires, les phonons et les parois extérieures de l'échantillon et qu'elle est donc inversement proportionnelle au libre parcours moyen des électrons, c'est-à-dire à la distance franchie par ceux-ci entre deux collisions. La valeur de ce libre parcours qui est petite ($10^{-5}$ mm) à la température ambiante devient voisine du millimètre à très basse température dans le cas d'un métal pur et parfaitement recristallisé. Si l'une des dimensions de l'échantillon se trouve être de cet ordre de grandeur, les chocs contre les parois de ce dernier limitent de façon sensible le libre parcours électronique, ce qui se traduit par un accroissement de la résistivité.

Plusieurs auteurs ont procédé à une étude théorique de ce phénomène en se basant sur le modèle de l'électron libre. En particulier, Mac Donald [2] et Dingle [3] ont donné des relations de forme voisine entre la résistivité $\rho$ d'un échantillon de diamètre $d$ et la résistivité $\rho_\infty$ du même métal à l'état

massif (c'est-à-dire pour un milieu aux dimensions infinies), $l$ étant le libre parcours moyen électronique. Dans nos calculs nous avons adopté l'équation approchée suivante de Mac Donald où l'erreur sur le rapport $\rho_\infty/\rho$ est inférieure à 3 % pour $1 \leqq d/l < 4$ et à 0,2 % pour $d/l \geqq 4$ :

$$\frac{\rho_\infty}{\rho} = 1 - \frac{3l}{2\sqrt{\pi}\,d} + \frac{16 l^2}{5\pi^2 d^2}.$$

Cette relation suppose que la probabilité de réflexion spéculaire des électrons sur les parois est nulle, c'est-à-dire que la diffusion est totalement inélastique, hypothèse qui semble à l'heure actuelle la plus justifiée d'après les théoriciens.

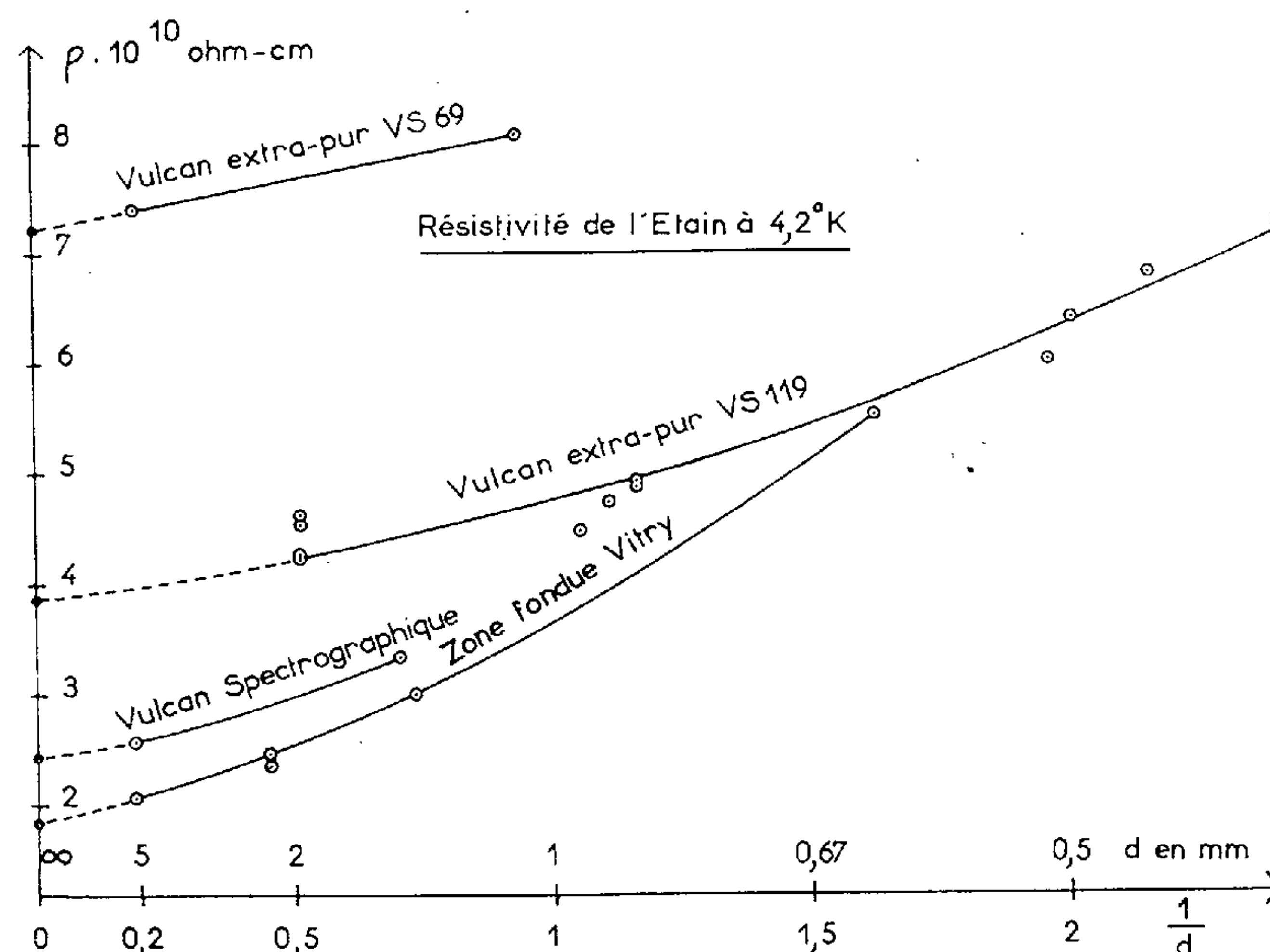



Fig. 1. — Résistivité de l'étain de différentes puretés à 4,2°K en fonction de l'inverse du diamètre $d$ des échantillons. La valeur de résistivité du point correspondant au diamètre de 0,62 mm pour l'étain de zone fondue n'a pas été utilisée dans nos calculs car elle semble erronée (écrouissage accidentel possible).

⊙ Valeurs expérimentales.

● Valeurs calculées des résistivités $\rho_\infty$ à l'état massif.

Sur le tableau nous avons reporté les valeurs calculées de la résistivité à l'état massif $\rho_\infty$, du libre parcours $l$ des électrons, du produit $\rho_\infty l$ ainsi que du nombre $n$ d'électrons libres par atome pour nos différents échantillons. Ce dernier nombre est calculé à partir de l'équation $n = 1{,}43.10^6 v_A (\rho_\infty l)^{-3/2}$, où $v_A$ est le volume atomique. Cette équation provient de l'identification des expressions données par les théories quantiques (Sommerfeld) et la théorie classique pour le modèle de l'électron libre pour la vitesse $v$ des électrons au sommet de la distribution de Fermi : $v(h/m)(3N/8\pi)^{1/3} \equiv \rho_\infty l N e^2/m$. Relations où N est le nombre des électrons

libres par unité de volume, $m$, $e$ et $l$ sont la masse, la charge et le libre parcours de l'électron et $\rho_\infty$ est la résistivité à l'état massif.

| Nature du métal. | $\rho_\infty.10^{10}$ ($\Omega$.cm.) | $l$, libre parcours des électrons (en mm). | $\rho_\infty.l.10^{11}$ ($\Omega$.cm$^2$). | $n$, nombre d'électrons libres par atome. |
|---|---|---|---|---|
| Vulcan 10 passages Z. F. Vitry... | 1,79 | 0,86 | 1,54 | 0,64 |
| | 1,84 | 0,66 | 1,21 | 0,92 |
| Vulcan « spectro » VS 112 SP... | 2,45 | 0,59 | 1,45 | 0,70 |
| Vulcan « spectro » VS 67 SP.... | 3,72 | 0,43 | 1,60 | 0,60 |
| Vulcan extra pur VS 119........ | 3,84 | 0,30 | 1,15 | 0,99 |
| Vulcan extra pur VS 69......... | 7,18 | 0,15 | 1,08 | 1,09 |
| Valeur moyenne....... | – | – | 1,34 | 0,79 |

Remarquons que dans le cas d'un métal de zone fondue la valeur de la résistivité mesurée à 4,2°K sur un échantillon de 1,37 mm de diamètre diffère par excès de la résistivité à l'état massif de 64 % et que l'écart est encore de 11 % pour un fil dont le diamètre est de 5,27 mm. Cela a pour conséquence que la pureté d'un métal ne peut être exprimée que par sa résistivité à l'état massif ou à défaut par sa résistivité mesurée accompagnée des dimensions de l'échantillon.

Le produit $\rho_\infty l$ devant être une constante pour un métal donné quelle que soit sa teneur en impuretés, les divergences entre nos valeurs résultent des erreurs des mesures et de l'imprécision des formules utilisées pour calculer le libre parcours des électrons, les théories servant à les établir étant basées sur des hypothèses qui simplifient par trop le mécanisme des collisions des électrons avec les parois de l'échantillon.

Il est cependant intéressant de constater que nos valeurs moyennes du produit $\rho_\infty l$ et du nombre d'électrons libres par atome sont voisines de celles obtenues par Kunzler [4] par une technique similaire ($\rho_\infty l = 2,3.10^{-11}\,\Omega.\mathrm{cm}^2$ et $n = 0,35$), par Andrew [5] par mesure de résistivité d'échantillons d'étain amincis par laminage ($\rho_\infty l = 2,0.10^{-11}\,\Omega.\mathrm{cm}^2$ et $n = 0,43$) et Chambers [6] par mesure d'anomalie d'effet de peau ($\rho_\infty l = 1,05.10^{-11}\,\Omega.\mathrm{cm}^2$ et $n = 1,12$).

(*) Séance du 12 février 1962.

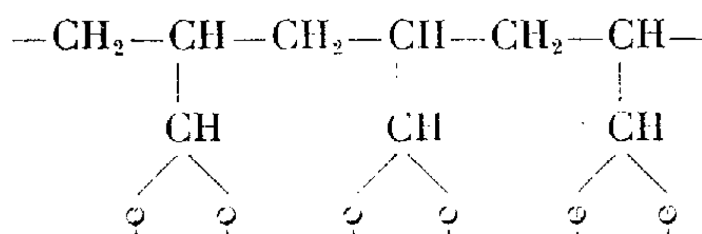
(1) R. Reich et F. Montariol, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2350.
(2) D. K. C. Mac Donald et K. Sarginson, *Proc. Roy. Soc.*, A 203, 1950, p. 223.
(3) R. B. Dingle, *Proc. Roy. Soc.*, A 201, 1950, p. 545.
(4) J. E. Kunzler et C. A. Renton, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1397.
(5) E. R. Andrew, *Proc. Phys. Soc.*, 62, 1949, p. 77.
(6) R. G. Chambers, *Proc. Roy. Soc.*, A 215, 1952, p. 481.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation de produits macromoléculaires polysodés pour la préparation de copolymères greffés.* Note (*) de MM. **Anastasios Dondos** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

La sodation du polydiphényl-3.3 propène-1 par le naphtalène-sodium conduit à des produits macromoléculaires polysodés qui peuvent servir d'initiateurs de polymérisation. On peut obtenir ainsi des copolymères greffés.

Dans une Note parue récemment ([1]) nous avons montré que l'action du diphénylméthylsodium sur du chlorure de polyvinyle conduit à une réaction de substitution. Cette réaction peut progresser jusqu'à un taux de substitution de 100 % et l'on obtient ainsi du polydiphényl-3.3 propène-1.



Nous avons procédé à la métallation de ce polymère, par action de naphtalène sodium. La fixation du sodium a lieu sur les atomes de carbone porteurs de groupes phényle. Elle s'accompagne d'une certaine dégradation du produit, que nous avons étudiée. Pour mettre en évidence la fixation de sodium sur la chaîne macromoléculaire nous avons procédé à la carbonatation du polymère sodé. Nous avons également cherché à préparer des copolymères greffés en utilisant le polymère sodé comme initiateur de la polymérisation de divers monomères vinyliques.

Dans deux Mémoires récents, Normant et Angelo ([2]), ([3]) ont décrit des réactions de métallation de divers hydrocarbures qu'ils ont effectuées en utilisant le napthlène-sodium comme agent de métallation. Pour qu'une telle réaction soit possible il faut que l'électroaffinité de l'atome de carbone destiné a être métallé soit stimulée par la présence de substituants accepteurs d'électrons. Tel est le cas des atomes de carbone porteurs des groupes phényle dans le polydiphénylpropène, aussi peut-on s'attendre à ce que la métallation soit possible dans ce cas également. C'est effectivement ce que nous avons observé : l'addition de naphtalène-sodium à une solution dans le tetrahydrofuranne de ce polymère se traduit par l'apparition d'une coloration rouge analogue à celle des solutions de diphénylméthylsodium. Nous avons effectué l'addition du naphtalène-sodium à température ordinaire, par petites quantités, en prélevant après chaque addition une partie aliquote de la solution. Ces prélèvements ont été désactivés par le méthanol, puis précipités dans ce même liquide, filtrés, lavés et séchés. La masse moléculaire de ces prélèvements a été déterminée par diffusion de la lumière et les résultats sont portés au tableau I.

TABLEAU I.

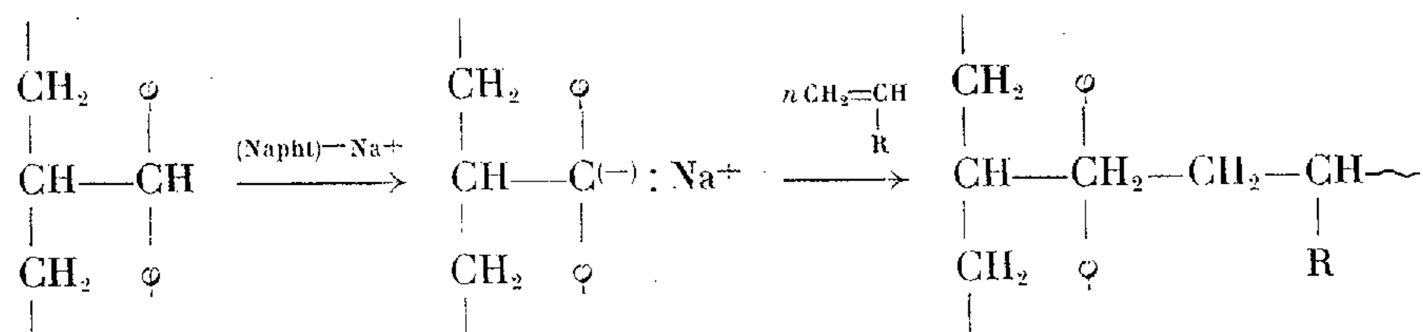
| Produit. | Taux de métallation (%). | Masse moléculaire. |
|---|---|---|
| Polydiphénylpropène initial | 0 | 83 000 |
| Prélèvement 1 | 10 | 78 000 |
| » 2 | 35 | 55 000 |
| » 3 | 75 | 48 000 |

On voit que la réaction de métallation s'accompagne d'une dégradation assez sensible, la masse moléculaire pouvant dans certains cas atteindre le tiers de sa valeur initiale.

La carbonation des polydiphénylpropènes sodés a été effectuée à température ordinaire, par simple barbottage de gaz carbonique pur et sec dans la solution rouge du polymère sodé, qui se décolore aussitôt. Le polyélectrolyte obtenu a été précipité dans l'heptane car il est partiellement soluble dans l'eau et dans le méthanol. Le taux de carbonatation de la chaîne a été déterminé par analyse.

Produit n° 712 : Taux de métallation théorique 100 % des motifs monomère. Fonctions COONa : Exp. % 20,37. Th. % 26,8. Le taux de carbonatation est donc de 76,6 %.

Les possibilités d'utilisation des fonctions diphénylméthylsodium du polydiphénylpropène sodé comme initiateur de polymérisation sont limitées par la stabilité relativement grande des carbanions, porteurs chacun de deux groupes phényle. On peut donc s'attendre à ce que seuls les monomères présentant une électroaffinité élevée, tels que le méthacrylate de méthyle, se polymérisent aisément sous l'action de cet initiateur macromoléculaire, donnant ainsi naissance à des copolymères greffés.




Nous avons effectué nos essais avec les trois monomères suivants, classés par ordre d'électroaffinité croissante [4] : styrène, vinyl-4 pyridine, méthacrylate de méthyle. Dans les trois cas nous avons observé la polymérisation du monomère ajouté à la solution du polydiphénylpropène sodé. D'après les considérations exposées plus haut on peut s'attendre à ce que dans le cas du styrène la proportion de sites initiateurs ayant effectivement rempli leur rôle soit plus faible que dans le cas du méthacrylate de méthyle. Des essais en cours nous permettront de préciser ce point.

Nous avons observé qu'au cours de la polymérisation, des ruptures de la chaîne du polydiphénylpropène se produisent, et qu'en conséquence

la masse moléculaire est moins élevée que prévu. Les polymères que nous avons obtenus vont être soumis à une étude morphologique détaillée qui sera publiée ultérieurement. Nous avons cependant cherché à caractériser nos produits afin de vérifier qu'il s'agit bien là de copolymères greffés. Nous avons donc déterminé la masse moléculaire par diffusion de la lumière et la viscosité intrinsèque de nos produits, et nous avons comparé les valeurs de $[\eta]$ que nous avons obtenues avec celles qu'on peut calculer pour l'homopolymère linéaire ayant la même masse moléculaire que notre produit. Le tableau II résume l'ensemble de ces résultats; on y voit que les viscosités mesurées sont toujours inférieures aux viscosités calculées, ce qui confirme que nos échantillons sont bien des copolymères greffés.

TABLEAU II.

| N° | $\overline{M}_w$ poly-di-φ-propène. | Monomère. | Métallation (%). | Di-φ-propène ds copolymère (%). | $\overline{M}_w$ copolymère. | $[\eta]_{exp}$. | $[\eta]_{calc}$. | Solvant. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 705... | 53 000 | Styrène | 10 | 10 | 160 000 | 47 | 57 | Toluène |
| 703... | 53 000 | » | 20 | 10 | 65 000 | 22 | 32 | » |
| 720... | 84 000 | » | 16 | 8,4 | 180 000 | 66 | – | Benzène |
| 702... | 53 000 | Méthacrylate de méthyle | 20 | 9,6 | 99 000 | 24,5 | 36 | » |
| 716... | 84 000 | Vinyl-4 pyridine | 33 | 9,1 | 98 000 | – | – | – |

Cependant il convient de remarquer que la diminution de la masse moléculaire qui intervient au cours de la métallation par rupture des chaînes n'explique pas à elle seule le fait que les masses moléculaires des copolymères soient si peu élevées. Il faut donc admettre que de nouvelles ruptures de la chaîne de polydiphénylpropène interviennent au cours de la polymérisation. De nouveaux essais permettront de préciser ces points.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) A. DONDOS et P. REMPP, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1064.

(2) NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 364.

(3) NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1988.

(4) E. FRANTA et R. REMPP, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 674.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de traces de bore par dilution isotopique au spectromètre de masse.* Note (*) de M$^{me}$ **Michèle Perie** et M. **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des traces de bore contenues dans certains acides et réactifs, ainsi que dans quelques aciers doux ont été dosées par dilution isotopique au spectromètre de masse avec du $^{10}B$. Le bore est extrait sous forme de borate de méthyle, saponifié, et analysé sous forme de borax. Des teneurs de 150 à 0,0005 μg ont été mesurées avec une précision de 10 à 20 %.

Dans une précédente publication (1), nous avons envisagé l'application de la spectrométrie de masse au dosage des traces de lithium naturel par la méthode de la dilution isotopique à l'aide d'isotopes stables. Cette méthode intéressante par sa simplicité et sa grande sensibilité consiste à ajouter à l'élément à doser une quantité connue du même élément enrichi en l'un de ses itosopes, puis à mesurer au spectromètre de masse la composition isotopique du mélange résultant. Cette composition sera comprise entre celle de l'élément naturel et celle de l'élément enrichi additionné; ce dernier est appelé « réactif isotopique ». Rappelons que le bore naturel est constitué de deux isotopes, le $^{10}B$ et le $^{11}B$, dans la proportion de $^{11}B/^{10}B = 4{,}10$ (2). Le « réactif isotopique » utilisé est une solution dosée à 13 μg/ml de bore enrichi à 92 % en $^{10}B$.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de mettre au point une méthode de dosage de traces de bore par dilution isotopique à l'aide du $^{10}B$. Afin de déterminer les contaminations apportées par les réactifs utilisés pour le traitement chimique, nous avons été conduits à doser des traces de bore dans l'eau tridistillée, et quelques réactifs « purs pour analyse ». Les mesures ont porté sur des teneurs de 0,1 à 150 μg et nous sommes parvenus à déceler jusqu'à 0,05 μg de bore dans 100 ml d'eau tridistillée. D'autre part, le dosage du bore dans des aciers doux fournis par le British Chemical Standards nous a permis de vérifier la concordance de nos résultats avec ceux obtenus par colorimétrie à l'aide de la 1.1-dianthramide.

Comme dans le cas des précédentes analyses de lithium, nous avons dû porter une attention particulière aux contaminations parasites au cours du traitement chimique, et nous avons procédé avant chaque analyse à un « essai à blanc ». La contamination apportée par l'atmosphère est inférieure à la limite de détection de notre méthode et rend inutile l'utilisation d'une boîte à gants. Par contre, il a été nécessaire d'effectuer toutes nos manipulations dans des récipients de silice transparente (teneur en bore inférieure à $5.10^{-6}$), de téflon et de platine. Par suite de la forte teneur en $B_2O_3$ du pyrex, les réactifs commerciaux contenus dans des

flacons de pyrex ont été purifiés avant leur utilisation. Par exemple, l'acide phosphorique, non distillable, utilisé pour la dissolution de nos échantillons de fer, est purifié suivant la méthode de C. F. Bush ([3]), et sa teneur en bore a pu être ramenée de 0,1 à $0{,}01 . 10^{-6}$.

Pour doser le bore d'un échantillon, le principe du traitement chimique consiste à isoler le bore du réactif isotopique contaminé par celui de l'échantillon, sous forme de borate de méthyle qui est recueilli par distillation, saponifié, et le borax ainsi formé est analysé au spectromètre de masse.

Dans le cas du fer, des échantillons de 1 à 2 g sont dissous à chaud dans 10 ml de $H_3PO_4$ à 85 % additionné de 1 ml de réactif isotopique. A la solution ainsi obtenue, on ajoute 50 ml d'alcool méthylique bidistillé et l'on porte le mélange à 75°C dans un appareil à distiller en silice transparente. Les premières fractions du distillat — soit environ 10 ml — sont recueillies dans un récipient de platine contenant 25 ml d'eau tridistillée et 5 $cm^3$ de soude N/100 à 1 % de glycérol, destinés à saponifier l'ester et à neutralyser l'acide entraîné. Dans ces conditions, l'extraction du bore sous forme de borate de méthyle est incomplète, ce qui n'affecte en rien le résultat de l'analyse, basée sur des mesures de rapports isotopiques. Nous avons d'ailleurs constaté que cette première fraction du distillat contient la majeure partie du bore et que, si la distillation était poursuivie, de l'acide serait entraîné, ce qui nécessiterait une addition supplémentaire de soude pour la neutralisation, et gênerait l'analyse ultérieure au spectromètre de masse. La liqueur obtenue est évaporée à sec dans une étuve à 80°C, puis le creuset de platine est porté à 150°C pour éliminer le glycérol. Le résidu sec est repris par quelques gouttes d'eau tridistillée et analysé au spectromètre de masse.

Par émission thermoionique, le borax déposé sur le filament de tantale de la source émet les ions $^{10}BO_2Na_2^+$, $^{11}BO_2Na_2^+$ de masse 88 et 89 ainsi que l'ion $^{10}B^{16}O^{17}ONa_2^+$ de masse 89 en proportion négligeable aux teneurs mesurées. A la température d'émission, les pics de strontium correspondants aux isotopes de masse 86, 87 et 88 ne sont pas encore décelables et ne provoquent pas d'interférences avec les pics de bore.

L'émission thermoionique du bore, plus instable que celle du lithium, a été améliorée par l'utilisation d'un filament de tantale préalablement recuit sous vide pendant une quinzaine de minutes à une température voisine de 1 500°C. Les rapports isotopiques peuvent être alors calculés avec une précision de 2 à 5 %.

Les résultats obtenus pour différents acides et réactifs avant et après purification sont contenus dans le tableau I.

Nous devons noter que la méthode de dosage du bore par spectrographie de masse présente un avantage particulier dans le cas de l'acide nitrique et de l'acide phosphorique, gênants dans les dosages par colorimétrie ([4]), ([5]).

TABLEAU I.

| Réactifs. | Teneur en $10^{-8}$ mg. de bore par millilitre. |
|---|---|
| Eau distillée | 0,8 |
| » tridistillée | $\leqq 0,05$ |
| Méthanol distillé | 0,8 |
| » bidistillé | $\leqq 0,1$ |
| $HNO_3$ « Prolabo » pur pour analyses | $8,50 \pm 0,15$ |
| HCl » » » | » |
| $H_3PO_4$ » » » | » |
| $H_3PO_4$ purifié ([3]) | $\leqq 1$ |

Les échantillons d'acier doux analysés préalablement par différents laboratoires à l'aide de la 1.1-dianthramide ([6]) nous ont permis de vérifier la validité de notre méthode et les résultats sont résumés dans le tableau II (teneur de l'essai à blanc 0,1 μg).

TABLEAU II.

| Échantillon n° | Résultats du B. C. S. ($10^{-6}$). | Nos résultats. |
|---|---|---|
| 271 | $130 \pm 30$ | $120 \pm 20$ |
| 273 | $25 \pm 5$ | $24 \pm 2$ |
| 277 | $\leqq 10$ | $2,6 \pm 0,4$ |

Avec notre spectromètre de masse, d'un modèle simple, la précision de nos résultats (10 à 20 %) est comparable à celle donnée par une méthode de dosage colorimétrique. D'autre part, notre méthode présente l'avantage sur les méthodes habituelles de ne pas nécessiter une extraction quantitative du bore, ce qui simplifie le traitement chimique. La sensibilité pourrait être notablement améliorée par l'utilisation de détecteurs électroniques plus perfectionnés.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) M. PÉRIE et M. CHEMLA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 417.
([2]) P. GORIS, T. D. MORGAN et R. A. NIELSEN, *I. D. O.*, 14 549, April 3, 1961.
([3]) C. F. BUSH, *A. E. R. E., A. M.*, 74, 1961.
([4]) W. J. ROSS et J. C. WHITE, *Talanta*, 3, 1960, p. 311-317.
([5]) G. S. SPICER et J. D. H. STRICKLAND, *An. Chim. Acta*, 18, n° 3, 1958, p. 231-239.
([6]) B. I. S. R. A., *Methods of Analysis Committee* (*J. Iron Steel Inst.*, 189, 1958, p. 227).

(*Laboratoire de Physique nucléaire du Collège de France.*)

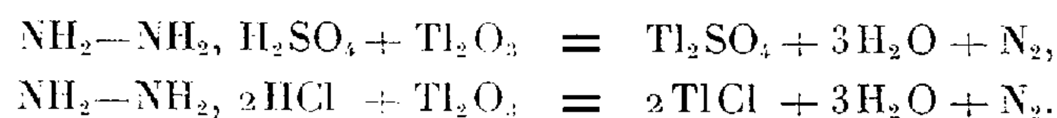
CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage gazométrique de quelques hydrazines au moyen de l'oxyde thallique.* Note de MM. **Marcel Chaigneau** et **Michel Hubert**, présentée par M. René Fabre.

En utilisant le pouvoir oxydant de $Tl_2O_3$ en milieu acide, à la température ordinaire, il est possible de doser certains dérivés hydraziniques en mesurant le volume d'azote dégagé.

Le dosage gazométrique des composés hydraziniques a donné lieu à de nombreux travaux. Le principe des réactions utilisées repose, en général, sur l'oxydation de la fonction hydrazine de façon à entraîner la libération quantitative de l'azote dont on mesure le volume.

L'oxyde thallique, à notre connaissance, n'a fait l'objet d'aucune recherche quant à son action oxydante à l'égard de tels composés. Des investigations préliminaires, à partir du sulfate neutre d'hydrazine, ayant donné des résultats encourageants, nous avons poursuivi les recherches en opérant sur d'autres substances hydraziniques. Dans cette Note, se trouvent rassemblés quelques-uns des résultats obtenus au moyen de cet oxyde.

Comme exemple, les réactions à partir des hydrazines primaires peuvent être exprimées de la façon suivante :



$$NH_2{-}NH_2,\ H_2SO_4 + Tl_2O_3 = Tl_2SO_4 + 3H_2O + N_2,$$
$$NH_2{-}NH_2,\ 2HCl + Tl_2O_3 = 2TlCl + 3H_2O + N_2.$$

Ce qui montre la nécessité, d'une part, d'assurer un pH inférieur à 7 en fin de dosage, d'autre part d'opérer en présence d'un excès d'oxyde thallique par rapport à la quantité nécessaire pour la prise d'essai du composé mis en œuvre.

Les essais ont été effectuées à la température du laboratoire au moyen de l'appareil de Zerewitinoff muni d'un agitateur magnétique. Le volume d'azote dégagé est exprimé en gaz anhydre à 0° et sous 760 mm Hg

Dans le tableau I, se trouvent rassemblés les résultats obtenus dans ces conditions à partir de : sulfate neutre d'hydrazine, chlorhydrate de semicarbazide, benzhydrazide, *m*-chlorobenzhydrazide, isonicotylhydrazide, benzalazine, chlorhydrate d'hydrazino-1 phtalazine.

Tableau I.

| Substance. | Prise d'essai (g). | $N_2$ dégagé (0°, 760 mm). | Trouvé. | Nature du milieu. |
|---|---|---|---|---|
| $H_2N{-}NH_2,\ H_2SO_4$ | 0,0207 | 3,58 | 0,0208 | $H_2SO_4$ 0,02 N en solution aqueuse |
| | 0,0244 | 4,18 | 0,0242 | |
| | 0,0237 | 4,13 | 0,0240 | |
| | 0,0236 | 4,10 | 0,0238 | |
| | 0,0204 | 3,54 | 0,0206 | |
| | 0,0203 | 3,45 | 0,0201 | |
| | 0,0245 | 4,23 | 0,0246 | |
| | 0,0250 | 4,29 | 0,0249 | |

| Substance. | Prise d'essai (g). | $N_2$ dégagé (0°,760 mm). | Trouvé. | Nature du milieu. |
|---|---|---|---|---|
| $NH_2$–CO–NH–$NH_2$, HCl | 0,0217 | 4,34 | 0,0217 | $H_2O$ |
| | 0,0209 | 4,28 | 0,0214 | |
| | 0,0214 | 4,40 | 0,0220 | |
| | 0,0216 | 4,39 | 0,0219 | |
| | 0,0215 | 4,34 | 0,0217 | |
| | 0,0216 | 4,31 | 0,0216 | |
| $C_6H_5$–CO–NH–$NH_2$ | 0,0188 | 3,08 | 0,0188 | $H_2SO_4$ 2 N |
| | 0,0242 | 3,99 | 0,0242 | |
| Cl–$C_6H_4$–CO–NH–$NH_2$ | 0,0125 | 1,64 | 0,0125 | $H_2SO_4$ 2 N |
| | 0,0126 | 1,66 | 0,0127 | |
| CO–NH–$NH_2$ (sur cycle pyridine, N) | 0,0272 | 4,49 | 0,0274 | $H_2SO_4$ N |
| | 0,0270 | 4,47 | 0,0273 | |
| | 0,1250 | 20,45 | 0,1251 | |
| | 0,0258 | 4,21 | 0,0258 | |
| $C_6H_5$–CH=N–N=CH–$C_6H_5$ | 0,0296 | 3,18 | 0,0296 | $H_2SO_4$ 2 N dans l'éthylène glycol |
| | 0,0334 | 3,64 | 0,0339 | |
| NH–$NH_2$ (sur cycle phtalazine, N–N), HCl | 0,0398 | 4,51 | 0,0396 | $H_2SO_4$ 0,1 N en solution aqueuse |
| | 0,0360 | 4,25 | 0,0373 | |
| | 0,0384 | 4,58 | 0,0402 | |

Pour chacun d'eux, l'oxydation a été conduite dans 5 ml d'une suspension d'oxyde thallique dont la nature du milieu est précisée dans la dernière colonne.

La dihydrazino-1.4 phtalazine a fait l'objet d'une série de mesures obtenues en faisant varier la concentration en acide sulfurique du milieu. Les volumes d'azote dégagé pour chaque prise d'essai sont reproduits dans le tableau II qui permet de les comparer aux volumes d'azote calculés, d'une part en ne tenant compte que des deux fonctions hydraziniques ($2\,N_2$), d'autre part en tenant compte de ces dernières ainsi que d'un azote du cycle pyridazine [$2\,N_2 + (1/2)\,N_2$]. Les deux dernières lignes de ce tableau se rapportent à des expériences effectuées après avoir fait le vide ($10^{-2}$ mm Hg) dans un appareil convenable en communication avec une trompe de Sprengel. Par un mode opératoire approprié il a été possible d'extraire le gaz dégagé et d'en mesurer le volume sans contamination. Dans les deux cas, son examen a montré qu'il s'agissait bien d'azote pur (non absorbable par les réactifs usuels, non combustible, entièrement combinable au calcium vers 700° en donnant le nitrure de calcium dont l'identité a été vérifiée).

Au sujet de la dihydrazino-1.4 phtalazine, on peut donc admettre qu'en présence de $H_2SO_4$ 0,02 N le dégagement d'azote correspond à la seule oxydation des fonctions hydraziniques alors que pour une concentration

2 N ou 4 N la coupure du noyau phtalazine entraîne la libération d'un des deux azotes nucléaires. Entre les titres 0,02 N et 2 N les deux réactions se produisent simultanément, le dégagement d'azote nucléaire étant d'autant plus important que la concentration en acide sulfurique est plus élevée.

TABLEAU II.

| Titre de $H_2SO_4$. | Prise d'essai. | $N_2$ trouvé (ml) (0°,760 mm). | $2N_2$ calculé. | $2N_2 + \frac{1}{2}N_2$ calculé. |
|---|---|---|---|---|
| 0,02 N | 0,0205 | 3,18 | 3,19 | – |
| | 0,0221 | 3,42 | 3,43 | – |
| | 0,0255 | 3,92 | 3,96 | – |
| | 0,0259 | 4,00 | 4,02 | – |
| | 0,0176 | 2,74 | 2,74 | – |
| 0,05 N | 0,0278 | 4,60 | 4,31 | – |
| 0,10 N | 0,0154 | 2,77 | 2,39 | – |
| 0,20 N | 0,0176 | 3,17 | 2,73 | – |
| 0,50 N | 0,0210 | 3,74 | 3,26 | – |
| N | 0,0218 | 4,12 | – | 4,23 |
| | 0,0189 | 3,62 | – | 3,67 |
| 2 N | 0,0257 | 5,01 | – | 5,00 |
| | 0,0184 | 3,63 | – | 3,57 |
| | 0,0241 | 4,81 | – | 4,68 |
| | 0,0231 | 4,60 | – | 4,49 |
| 4 N | 0,0166 | 3,27 | – | 3,23 |
| Essais sous vide : | | | | |
| 0,02 N | 0,1290 | 20,06 | 20,05 | – |
| 2 N | 0,1421 | 27,44 | – | 27,60 |

A partir des résidus d'oxydation des hydrazinophtalazines étudiées, nous avons pu extraire l'acide *o*-phtalique. Cependant la présence de nitriles intermédiaires a été confirmée par la spectrographie infrarouge.

Cette méthode de dosage ne présente pas de caractère général car nous avons obtenu des résultats aberrants pour le chlorhydrate de phénylhydrazine, le sulfate de méthylhydrazine, l'oxalyldihydrazine et le diphénylcarbazide. Toutefois, elle fait l'objet d'une étude plus étendue par l'un de nous sur divers composés hydraziniques utilisés en thérapeutique, puisque, dans certains cas, elle permet leur dosage avec une erreur relative de l'ordre, tout au plus, d'environ 1 % ,sur une prise d'essai correspondant à une seule unité de conditionnement.

(*Laboratoire de Chimie analytique*
et *Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique du chlorure de sélénodithiazyle* $SeS_2N_2Cl_5$. Note (*) de MM. **Henri Garcia-Fernandez** et **Claude Rérat**, présentée par M. Paul Pascal.

La maille, monoclinique, a pour paramètres : $a = 8,41 \pm 0,01$; $b = 17,91 \pm 0,02$; $c = 8,16 \pm 0,01$ Å; $\beta = 76^\circ \pm 1^\circ$. Elle contient quatre molécules. Le cristal appartient probablement au groupe de symétrie n° 14 : P $2_1/c$.

Les sels de thiothiazyle sont connus depuis les travaux de Demarçay [1]. En particulier, les chlorures de thiodithiazyle Cl ($S_3N_2$) et de thiotrithiazyle Cl ($S_4N_3$) ont été préparés par cet auteur, à partir du sulfure d'azote solide $S_4N_4$ et du monochlorure de soufre $Cl_2S_2$, en opérant dans des solvants convenables tels que le nitrométhane à froid, pour le premier composé, et le tétrachlorure de carbone à chaud, pour le deuxième.

Le groupement hypothétique (SN) a été désigné par Demarçay sous le nom de thiazyle. La structure des radicaux $(S_3N_2)^{\cdot}$ et $(S_4N_3)^{\cdot}$ est considérée comme cyclique [2], [3].

L'homologue sélénié, ou chlorure de sélénodithiazyle $Cl_5$ ($S_2N_2Se$), a été préparé [4], [5] par réaction entre le monochlorure de sélénium $Cl_2Se_2$ et le sulfure d'azote solide $S_4N_4$. Le solvant utilisé est le chlorure de thionyle $Cl_2SO$.

Les cristaux, obtenus par évaporation lente, ont la forme de plaquettes monocliniques allongées suivant l'axe $c$. La face (010) est très développée. Ils sont altérables à l'air et pour faire l'étude d'un cristal aux rayons X, il est nécessaire de le placer dans un tube capillaire en verre de Lindemann, scellé à la paraffine aux deux extrémités.

Les paramètres de la maille ont été mesurés sur les diagrammes de Weissenberg des strates $hk0$ et $0kl$ à partir des réflexions d'ordres élevés du rayonnement $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 1,5405$ Å) sur les plans (100), (010) et (001) :

$$d_{100} = 8,16 \pm 0,01 \text{ Å};$$
$$d_{010} = 17,91 \pm 0,02 \text{ Å};$$
$$d_{001} = 7,92 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

L'angle $\beta$ a été mesuré sur le réseau réciproque construit à partir des diagrammes de Weissenberg effectués en équiinclinaison :

$$\beta = 76^\circ \pm 1^\circ.$$

On en déduit

$$a = 8,41 \pm 0,01 \text{ Å}; \qquad c = 8,16 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

La maille a un volume de 1 192,5 Å$^3$.

La densité mesurée, $D_m = 1,96 \pm 0,02$ g/ml (obtenue en mesurant avec un densimètre la densité d'un mélange de bromoforme et de tétrachlorure

de carbone de même densité que le cristal), est en accord avec la densité théorique, $D_x = 1,94 \pm 0,02$ g/ml, calculée pour une maille contenant quatre molécules.

L'exploration complète du réseau réciproque au moyen des diagrammes d'équiinclinaison a montré que des extinctions systématiques ont lieu pour les réflexions $h0l$ lorsque $l = 2n + 1$ et $0k0$ lorsque $k = 2n + 1$. Ce sont les extinctions du groupe de symétrie n° 14 : $P\,2_1/c$.

Les quatre molécules sont donc probablement en position générale dans la maille.

Nous poursuivons cette étude en cherchant à préciser la configuration de la molécule.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) E. DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 91, 1880, p. 854; 91, 1880, p. 1066.
(2) W. MUTHMANN et E. SEITER, *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, 1, 1891, p. 677.
(3) A. MEWSEN, *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, 64, 1931, p. 2305; 65, 1932, p. 1724.
(4) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3181.
(5) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 1961, p. 1021.

(*Laboratoires de Cristallographie appliquée et d'Électrolyse, — Service de Chimie —, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature chimique du séléniure d'uranium* $U_3Se_5$. Note (*) de M. **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons décrit précédemment ([1]), ([2]) des réactions permettant de répartir en deux groupes, l'un ionique et l'autre covalent, les composés du système uranium-sélénium ([3]). Dans la présente Note, nous allons exposer les résultats d'une étude que nous avons faite sur le séléniure $U_3Se_5$. Comme nous le verrons ce séléniure occupe une place particulière parmi les séléniures d'uranium.

L'appareil et la technique utilisés ont été déjà décrits ([1]). Le réactif employé pour cette étude est le nitrate d'argent. La réaction principale étant assez rapide, on peut arrêter l'expérience au bout de 1 h environ. Dans ce cas, il ne se forme aucun produit gazeux. Par contre, après contact de plusieurs jours une réaction secondaire intervient entre les produits de la réaction principale. Elle donne naissance à un gaz qui n'est autre que le bioxyde d'azote NO. Dans les deux cas, au terme de l'expérience, on recueille la partie solide sur un creuset d'Allen, sèche sous vide et pèse. Le filtrat contient tout l'uranium sous forme de sel d'uranyle qu'on transforme en oxyde $U_3O_8$ par les procédés habituels, après avoir éliminé auparavant les ions argent présents dans la liqueur.

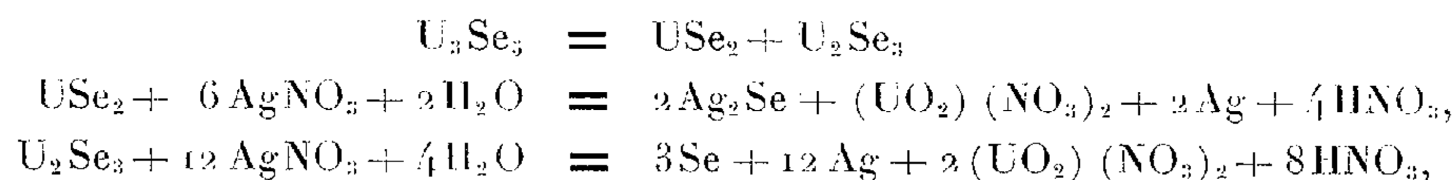
La partie solide est constituée par un mélange de séléniure d'argent $Ag_2Se$, de sélénium et d'argent. Connaissant les poids de la prise d'essai, de l'uranium après pesée de l'oxyde $U_3O_8$ et du résidu obtenu on peut calculer le rapport

$$\frac{\text{Ag total (at-g)}}{U_3Se_5\ \text{(mole)}}.$$

La valeur expérimentale de ce rapport est de 17,82.

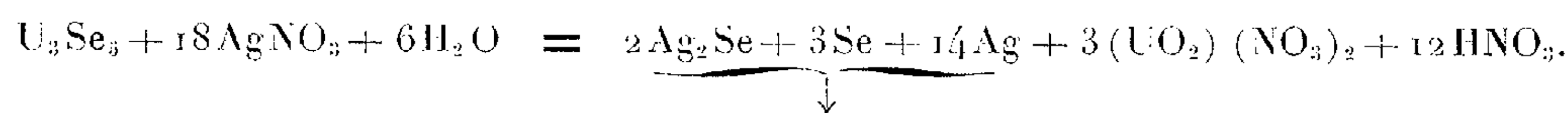
Dans le cas de la réaction prolongée avec formation de bioxyde NO la proportion de celui-ci dépend de la durée de contact.

En considérant d'une part les réactions relatives aux séléniures $USe_2$ et $U_2Se_3$ précédemment développées ([1]), ([2]) et d'autre part les données analytiques ci-dessus, l'interprétation des faits est la suivante :



$$U_3Se_5 = USe_2 + U_2Se_3$$
$$USe_2 + 6\,AgNO_3 + 2\,H_2O = 2\,Ag_2Se + (UO_2)\,(NO_3)_2 + 2\,Ag + 4\,HNO_3,$$
$$U_2Se_3 + 12\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 3\,Se + 12\,Ag + 2\,(UO_2)\,(NO_3)_2 + 8\,HNO_3,$$

soit globalement,

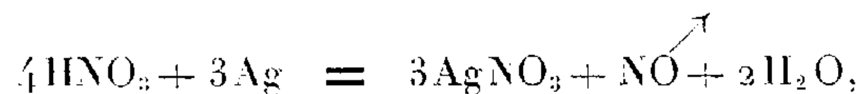


$$U_3Se_5 + 18\,AgNO_3 + 6\,H_2O = \underbrace{2\,Ag_2Se + 3\,Se + 14\,Ag}_{\downarrow} + 3\,(UO_2)\,(NO_3)_2 + 12\,HNO_3.$$

On retrouve le rapport

$$\frac{\text{Ag total}}{U_3Se_5} = 18.$$

Considérant la réaction secondaire dont il a été question plus haut :



$$4HNO_3 + 3Ag = 3AgNO_3 + NO\nearrow + 2H_2O,$$

on remarque que même si on laisse à cette réaction le temps de se produire, rien ne sera changé dans l'interprétation des résultats du point de vue des phénomènes d'oxyréduction puisque, la disparition de l'argent donne naissance à son équivalent en bioxyde d'azote NO, dont on fait l'analyse.

Une autre remarque qui s'impose est la suivante : avec les séléniures du deuxième groupe du type $U_2Se_3$ le passage de l'uranium à l'état hexavalent n'est possible qu'en opérant à l'air comme nous l'avons déjà indiqué ([2]). Ici, au contraire, l'oxydation complète du métal s'effectue en l'absence d'air. Ce fait doit être en rapport avec la présence de séléniure tétravalent, comme nous l'avons écrit dans l'équation ([1]).

Le séléniure d'uranium $U_3Se_5$ assure la transition entre les deux groupes de séléniure d'uranium que nous avons différenciés ([1]), ([2]). L'uranium et le sélénium s'y trouvent à la fois dans deux états d'oxydation différents correspondant aux conclusions présentées précédemment. Le séléniure d'uranium $U_3Se_5$ représente donc une combinaison équimoléculaire des séléniures $USe_2$ et $U_2Se_3$.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) P. Khodadad, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1029.

([2]) P. Khodadad, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1575.

([3]) P. Khodadad, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 133.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Parmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les borures de magnésium; leur filiation thermique.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Pierre Duhart**, présentée par M. Paul Pascal.

Le borure $MgB_2$, préparé par synthèse directe à 950°, perd progressivement du magnésium, de 800 à 1 300°, qui est libéré. Trois intermédiaires sont décelés : $MgB_4$, $MgB_6$ et un borure de composition très variable, allant de $MgB_6$ à $MgB_{17}$. Le terme de la thermolyse à 1 300° est un mélange de deux borures très pauvres en magnésium. Les borures décelés sont identifiés par analyse chimique et par spectre Debye-Scherrer, avec différenciation par l'acide chlorhydrique. Le borure $Mg_3B_2$, mis en cause et contesté tour à tour par les auteurs, n'a pas été rencontré.

Les borures de magnésium sont mal connus. Ils ont cependant fait l'objet d'études nombreuses et importantes, depuis que Stock (1933) a découvert les boranes par leur intermédiaire ([1]). Les formules elles-mêmes sont incertaines. Ainsi, $Mg_3B_2$ considéré par Stock comme générateur des boranes est actuellement contesté par les uns et admis, sans preuve, par d'autres. De plus, non seulement le mécanisme de l'hydrolyse reste inconnu, mais le borure considéré comme hydrolysable varie d'un auteur à un autre. Contradictions et confusions sont manifestes dans ce domaine. Cela tient à de grandes difficultés de travail, entre autres : volatilité du magnésium et stabilité thermique limitée de ses borures, différenciation chimique mal précisée des divers borures, impureté du bore utilisé.

1. Le borure $MgB_2$ est préparé par synthèse directe. Pour cela, un mélange des deux corps simples en poudres, comprimé en petites pastilles à 10 t/cm², avec excès de magnésium, est maintenu sous vide à 950° pendant 4 h, dans un creuset de fer hermétiquement clos. Le magnésium en excès est éliminé par sublimation vers 700° sous vide élevé.

Ce borure s'identifie, par son spectre Debye-Scherrer, avec celui indiqué par Jones et Marsh en 1954 ([2]), qui n'ont pas analysé le corps (*fig.* 1, I).

Il est attaqué à 15° par l'acide chlorhydrique dilué, sans laisser de résidu, avec partage du bore en trois parties : boranes volatils, borate et espèce réductrice qui restent en solution.

2. Le borure $MgB_2$ est stable, sous atmosphère inerte, hydrogène ou argon à 1 atm, jusqu'à 800° environ. Au-delà, il perd du magnésium qui est libéré en trois stades, si la température ne dépasse pas 1150°, avec passage par deux borures bien définis : $MgB_4$ et $MgB_6$. Il est possible de limiter la thermolyse et d'obtenir l'un ou l'autre des borures formés, purs. En voici deux exemples : $MgB_4$ est obtenu quantitativement après 8 h à 960° et après 1 h seulement à 1020°; $MgB_6$ est, de même, obtenu pur après 15 h de chauffe à 1050° ou après 2 h seulement à 1100°.

Il n'est pratiquement pas possible d'avoir $MgB_4$ seul à 1150°, quelle que soit la durée de chauffe; $MgB_4$ est alors toujours accompagné par $MgB_2$ ou par $MgB_6$, suivant la durée de chauffe. Mais le mélange peut être fractionné; $MgB_2$ est éliminé par l'acide chlorhydrique dilué à 15°, $MgB_4$ subsiste

seul; un traitement du mélange, fourni par une thermolyse plus longue, avec l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition dissout $MgB_4$ et laisse $MgB_6$.

$MgB_4$ et $MgB_6$ ont chacun un spectre Debye-Scherrer bien caractérisé (*fig.* 1, II et III). Celui de $MgB_4$ s'identifie avec un spectre indiqué par Markovskii et ses collaborateurs en 1955 ([3]); mais ces auteurs ont donné au borure correspondant la formule $MgB_6$. Ces mêmes auteurs indiquent un autre spectre, sans donner de formule à la phase correspondante; ce spectre présente une partie des raies du borure que nous formulons $MgB_6$.

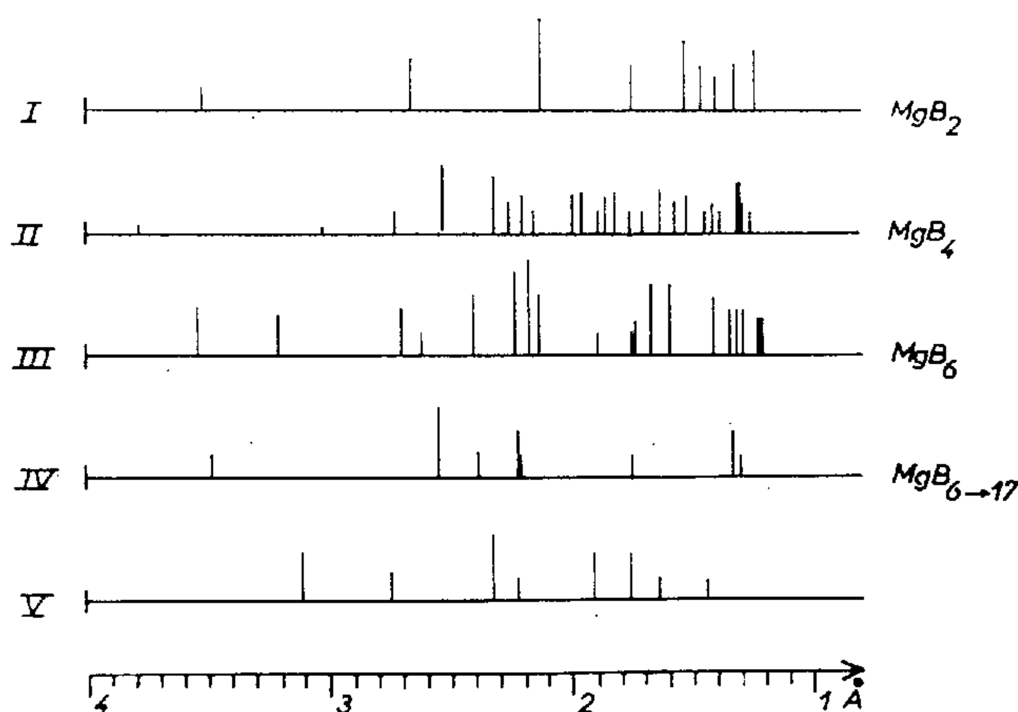


Fig. 1.

3. Le borure $MgB_6$, contrairement à $MgB_4$ et à $MgB_2$, disparaît comme phase radiocristallographique dès que sa thermolyse commence, pratiquement vers 1100°. A sa place, apparaît une phase solide nouvelle, caractérisée par un spectre Debye-Scherrer tout nouveau (*fig.* 1, IV). Nous avons obtenu cette phase pour un rapport B/Mg très étendu, allant de 6 à 17. Ce spectre ne présente aucune raie des espèces les mieux connues du bore cristallisé. Il semble donc que la thermolyse de $MgB_6$ donne un borure supérieur qui possède un large domaine d'homogénéité. Mais ce borure n'apparaît plus si la température est suffisante; c'est le cas à 1300°.

4. La pyrolyse de $MgB_6$, à 1300°, aboutit à un produit moins bien cristallisé que les précédents, qui donne cependant un spectre Debye-Scherrer assez net (*fig.* 1, V). Ce produit n'est pas encore le bore; il titre 4 Mg,g %. Comme le borure variable précédent, ce dernier ne se distingue pas de $MgB_6$ quant à sa résistance à l'attaque chlorhydrique. C'est un mélange; en effet, son spectre rassemble les raies fournies par deux phases solides que nous avons obtenues en partant des deux corps simples B et Mg.

*En résumé*, ce travail apporte trois conclusions nouvelles, nettes, dans la chimie des composés bore-magnésium :

— préparation, avec identification chimique et radiocristallographique de quatre borures; trois sont bien définis : $MgB_2$, $MgB_4$, $MgB_6$; l'un a une composition variable : de $MgB_6$ à $MgB_{17}$;

— filiation, par thermolyse progressive, entre 800 et 1150°, sous atmosphère inerte, à partir de $MgB_2$, qui manifeste le passage successif par $MgB_4$ et $MgB_6$, puis par le borure possédant un large domaine d'homogénéité;

— aboutissement de la thermolyse à 1300° à un produit très pauvre en magnésium, qui apparaît comme un mélange de deux borures supérieurs.

Le borure $Mg_3B_2$, mis en cause à diverses reprises avant ce travail et très discuté, n'a jamais été rencontré.

La filiation thermique au départ de $MgB_2$, par perte progressive de magnésium, est représentée par la figure 2 qui rassemble nos principales expériences.

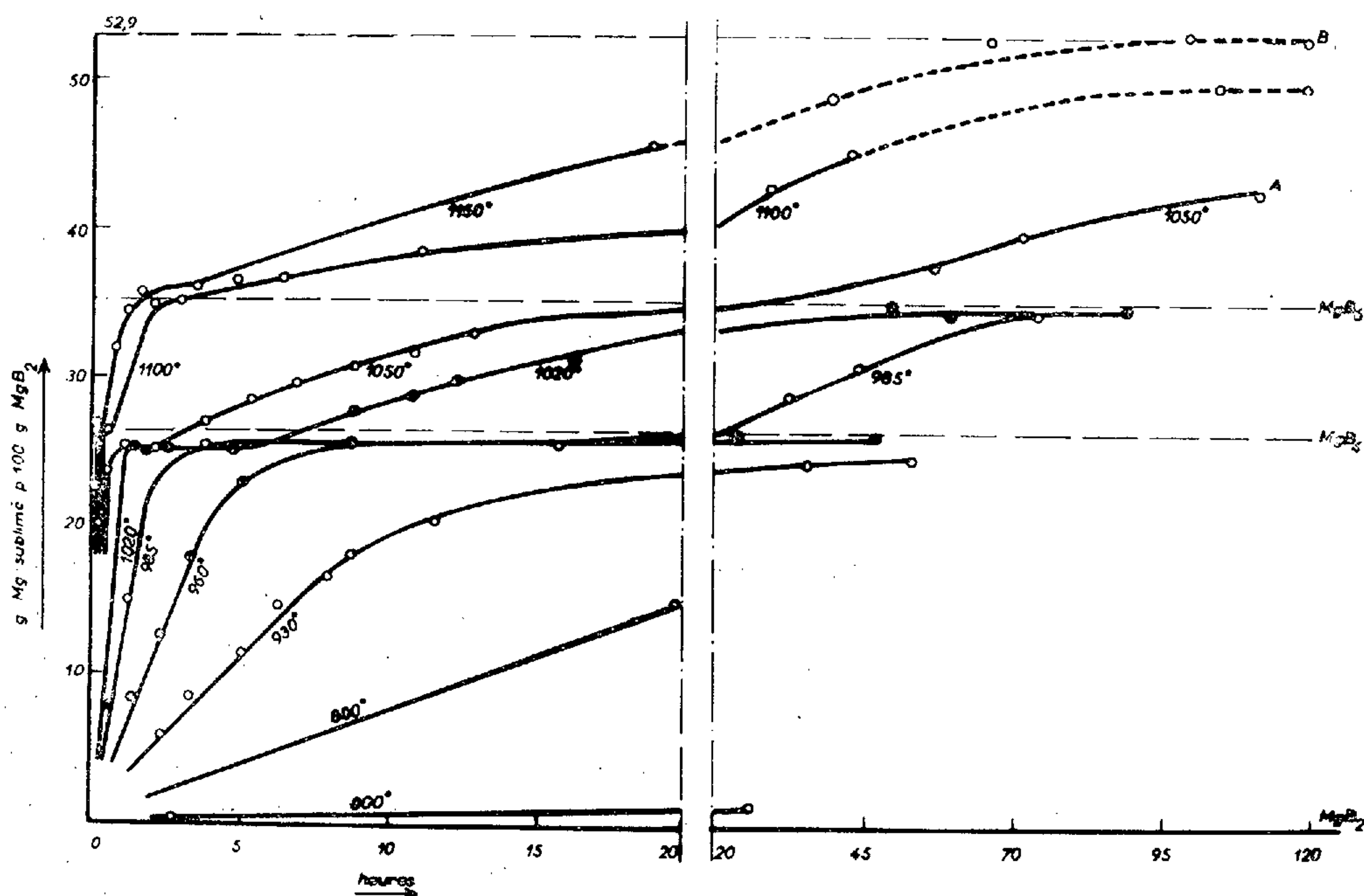



Fig. 2.

(*) Séance du 12 février 1962.

(¹) A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1933.

(²) E. Jones et R. Marsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1434.

(³) L. Markovkii, Y. Kondrashev et G. Kaputovskaya, *Zhur. Obsch. Khim.*, 25, 1955, p. 433.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organocadmiens aromatiques sur la benzoquinone.* Note (*) de M[lle] **Monique Langlais** et MM. **André Buzas** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Contrairement à ce qui se passe avec les organocadmiens aliphatiques, on obtient des quinones substituées. Leur formation résulte d'une succession d'additions du type « 1-4 » suivies de réactions d'oxydoréduction du composé formé avec la quinone initiale dont le bilan semble se traduire par de simples substitutions progressives.

Ayant constaté récemment (1) que l'action des dérivés organocadmiens aliphatiques sur la paraquinone aboutit à une hydroquinone substituée, nous avons pensé obtenir une réaction analogue avec les dérivés aromatiques.

La réaction a été effectuée comme précédemment dans l'éther et en utilisant une molécule de diphénylcadmium (préparé à partir de deux molécules de bromure de phénylmagnésium dosé) pour une molécule de quinone. La réaction est encore exothermique, mais nettement moins vive. Elle s'accompagne encore de l'apparition de couleurs intenses, laissant supposer des réactions d'oxydoréduction entre quinones et phénols.

On obtient encore aussi un produit brut brun noirâtre et cristallisé. Une chromatographie sur alumine neutre permet une séparation en deux parties essentielles :

La première d'entre elles, de coloration orange, est soumise à une chromatographie sur alumine basique dans un mélange éther de pétrole-benzène 50 %. On isole d'abord une petite proportion de diphényle, formée par réaction secondaire du magnésien, puis deux produits cristallisables dans un mélange chloroforme-éther de pétrole et fondant respectivement à 316 et 217° environ. Ils ont pu être identifiés par les points de fusion et les analyses (C et H) avec la tétraphényl-2.3.5.6 benzoquinone $C_{30}H_{20}O_2$ (aiguilles rouge orangé) et la diphényl-2.5 benzoquinone $C_{18}H_{12}O_2$ (paillettes jaune d'or).

L'élution terminée dans le benzène permet d'obtenir la diphényl-2.6 benzoquinone recristallisable dans l'alcool éthylique absolu sous forme d'aiguilles rouge brique, fondant à 136° environ. Elle a pu être identifiée grâce à son point de fusion, à l'analyse (C et H) ainsi qu'au spectre infrarouge identique à celui donné dans la littérature (2).

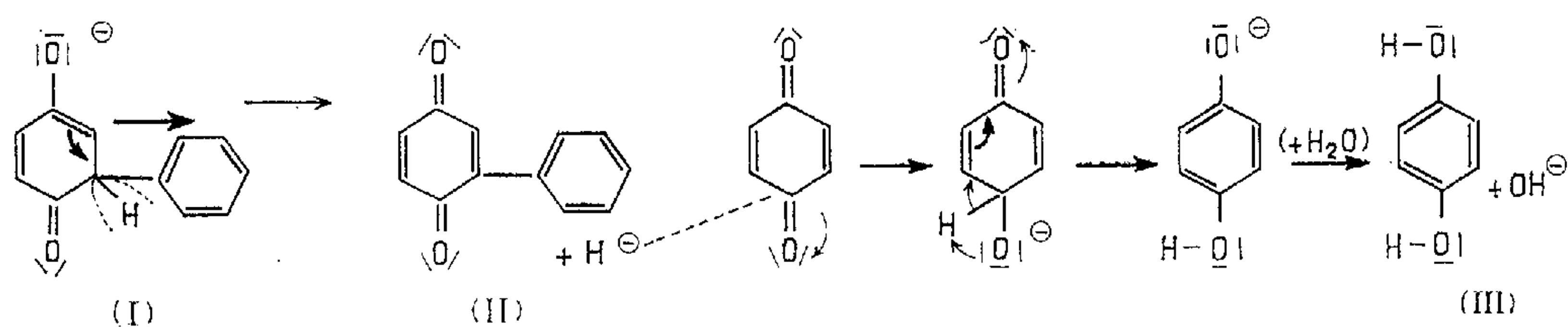
La deuxième fraction, recristallisée dans un mélange éther-chloroforme, donne un produit incolore fondant à 170° et facilement identifié avec l'hydroquinone.

La masse de produit isolée par chromatographie est sensiblement égale à celle de la paraquinone de départ.

L'obtention des différents produits à l'état de pureté satisfaisante entraîne des pertes importantes. Malgré les difficultés d'isolement on peut approximativement estimer le pourcentage en poids de chacun d'eux dans le total isolé aux valeurs suivantes : hydroquinone, 50 %; diphényl-2.5 benzoquinone, 20 %; diphényl-2.6 benzoquinone, 10 %; tétraphényl-benzoquinone, 20 %.

L'absence de substituant sur les carbones cétoniques laisse encore penser que les seules additions ont été effectuées par des mécanismes du type « 1-4 ». L'absence du dérivé monosubstitué et la présence du dérivé 2.5-diphénylé pourrait laisser penser que l'addition pourrait être double au départ. Cependant, le dérivé 2.6-diphénylé ne peut pas être obtenu ainsi. Quant à la présence de l'hydroquinone, résultant de la réduction pure et simple de la quinone initiale, et ceci bien que les dérivés organométalliques aromatiques ne soient pas considérés comme réducteurs, on sait cependant que ce genre de réaction est courant dans l'action des dérivés organomagnésiens aromatiques sur les quinones et ceci n'a pas lieu de surprendre.

Nous pouvons cependant expliquer ici, à la fois la présence massive d'hydroquinone et celle des différentes quinones polyphénylées par un mécanisme assez simple :




On peut penser que la réaction débute comme en série aliphatique [1] par une addition du type « 1-4 » conduisant à un énolate (I). Cependant, ici, le noyau aromatique introduit amène une nouvelle possibilité de résonance qui peut faciliter une évolution différente, susceptible de libérer un ion hydrure, ceci étant favorisé par la réceptivité à son égard de la quinone présente dans le mélange réactionnel. A l'hydrolyse finale, on obtiendrait ainsi une quinone monophénylée (II) et l'hydroquinone (III) en quantités équimoléculaires. Cependant, la formation de phénylbenzoquinone se produisant avant l'hydrolyse, le cycle peut se renouveler, par additions successives d'organocadmiens sur le noyau quinonique reformé, jusqu'à fixation de quatre groupements phénylés. On peut se demander pourquoi on n'a pas isolé les dérivés mono- et triphénylés, qui constituent cependant des intermédiaires probables; indispensables en tout cas, pour le dérivé monophénylé, comme moyen d'accès à la diphényl-2.6 benzoquinone.

On peut supposer qu'ils sont simplement plus difficiles à obtenir cristallisés dans le mélange, en raison de leur disymétrie et de leur point de fusion

relativement plus bas. Des considérations analogues, jointes à des effets stériques rendent encore plus improbable l'isolement du dérivé diphénylé-2.3 théoriquement possible par le même mécanisme et qui n'a pas été isolé lui non plus. La proportion notable de résines, non identifiées, permet cependant de supposer que certains de ces dérivés puissent être présents dans le mélange.

On peut enfin vérifier que les proportions pondérales des divers produits isolés correspondent très sensiblement, en ce qui concerne l'hydroquinone, au mécanisme proposé. Celui-ci conduit en effet à une molécule d'hydroquinone par groupement phényle introduit.

*En résumé*, dans l'action du diphénylcadmium sur la benzoquinone, tout semble se passer, de façon assez inattendue, comme s'il se produisait une succession de substitutions sur le noyau quinonique, mais ceci résulte des possibilités de réactions d'oxydoréduction entre la quinone initiale et le produit normal d'addition « 1-4 ».

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2364.

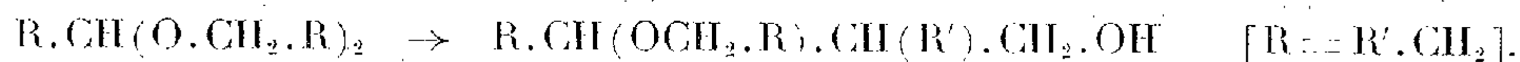
(2) A. LUTTRINGHAUS et D. AMBROS, *Berichte der deutsch. Chem. Gesel.*, 89, 1956, p. 463-474.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du tétrachlorure de titane sur les acétals.* Note (*) de MM. **Pierre Mastagli**, **Casimir Gnanadickam** et M^lle^ **Christiane Hirigoyen**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont étudié l'action du tétrachlorure de titane sur les acétals et ont constaté un réarrangement intramoléculaire conduisant aux éthers alcools.

Dans une publication précédente, nous avons préconisé l'emploi de $TiCl_4$ dans la coupure des éthers-oxydes ([1]). Partant du principe que les ponts oxygène sont sensibles à ce réactif, nous avons étendu l'action de $TiCl_4$ aux acétals. Nous pensions donc couper l'acétal et aboutir à des dérivés dichlorés. Or il s'est avéré que la réaction se passe d'une façon inattendue. Nous obtenons des éthers-oxydes : ce qui nous conduit à penser que nous sommes en présence d'une transposition intramoléculaire :



$$R.CH(O.CH_2.R)_2 \rightarrow R.CH(OCH_2.R).CH(R').CH_2.OH \quad [R = R'.CH_2].$$

Nous donnons ci-dessous d'abord un mode opératoire précis dont il faut respecter les températures et ensuite quelques résultats.

*Mode opératoire.* — Dans un ballon à trois tubulures muni d'un thermomètre et d'un agitateur, on place $TiCl_4$ (1 mol) dilué dans du dichloroéthane. Le mélange est très sérieusement refroidi dans la glace. L'acétal (2 mol) est versé goutte à goutte tout en maintenant une agitation vigoureuse. On remarque un échauffement. On règle donc le débit de façon à ce que la température ne dépasse pas 5°C. Une fois l'acétal introduit, on continue l'agitation durant 3 h. La coloration passe du jaune au brun orange. La réaction terminée, on jette le contenu du ballon sur de la glace. On décante, neutralise avec une solution de $Na_2CO_3$. On sèche sur sulfate de sodium et l'on distille sous vide après avoir chassé le solvant.

*Diéthylacétal.* — Par exemple, 90 g de diéthylacétal sont versés dans 50 g de $TiCl_4$ dilués dans 100 g de dichloroéthane. Après la réaction, l'hydrolyse se fait, dans ce cas, avec le minimum de glace, le produit étant en partie soluble dans l'eau. Après l'élimination du solvant on obtient un produit, le éthoxy-3 butanol-1 ($C_6H_{14}O_2$) dont les constantes sont les suivantes : $É_{760}$ 158-160°; $n_D^{19}$ 1,4180 avec un rendement de 20 %.

L'analyse fonctionnelle indique la présence d'un alcool. Poids moléculaire trouvé par dosage d'alcool : 120,5; calculé : 118. L'oxydation ne coupe pas la molécule mais fournit un aldéhyde recolorant le réactif de Schiff.

L'analyse centésimale confirme les données analytiques : calculé %, C 61,01; H 11,88; O 27,11; trouvé %, C 60,86; H 11,91; O 27,11. Nous avons refait ce produit par synthèse, avons soumis aux infrarouges les deux produits. Les bandes d'absorption dans l'infrarouge des deux produits sont identiques.

*Dibutylbutanacétal.* — On fait réagir 45 g d'acétal sur 42 g de $TiCl_4$ dilué dans 100 g de dicholoroéthane. La distillation nous a fourni le butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1, $C_{12}H_{26}O_2$ avec un rendement de 60 %. $É_{760}$ : 236-240°; $n_D^{22,2}$ 1,4340.

Analyse : calculé %, C 71,28; H 12,87; O 15,84; trouvé %, C 70,40; H 12,79; O 16,09.

*Diheptylœnanthacétal.* — 60 g d'acétal et 20 g de $TiCl_4$ dilué dans 50 g de dichloroéthane nous ont donné le heptoxy-3 amyl-2 nonanol-1, $C_{21}H_{44}O_2$ avec un rendement de 27 %. $É_{18}$ 221-223°; $n_D^{23,2}$ 1,4475.

*Conclusion.* — Cette réaction nous a paru d'autant plus intéressante que la synthèse de ces produits inconnus s'est avérée particulièrement difficile et demande une suite d'opérations successives dont l'influence défavorable sur les rendements est évidente. Un travail parallèle fait en présence de $AlCl_3$, $SnCl_4$ et $BF_3$ semble donner les mêmes résultats. Nous poursuivons l'étude de l'action de $TiCl_4$ sur les acétals de la forme R.CH(OR').OR'. $TiCl_4$ a donc une activité assez étendue : d'une part il coupe une forte liaison comme celle des éthers oxydes, par ailleurs il provoque un réarrangement étonnant des acétals.

(*) Séance du 5 février 1962.

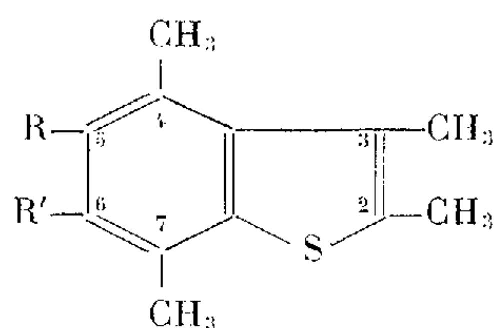
(1) MASTAGLI, GNANADICKAM et GARAT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4381.

(*Faculté Catholique de Paris.*)

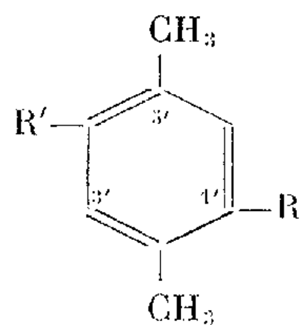
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la substitution de quelques tétraméthylthianaphtènes, au moyen de la réaction de Friedel-Crafts.* Note (*) de MM. **Pierre Faller** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont étudié, au moyen de la réaction de Friedel-Crafts, l'acétylation des tétraméthyl-2.3.4.7 et 2.3.5.7-thianaphtènes. Des méthylcétones obtenues, seul l'acétyl-6 tétraméthyl-2.3.4.7 thianaphtène a pu être réduit en le dérivé -6 éthylé correspondant. La structure de ce composé a été établie par l'étude spectrographique de l'hydrocarbure benzénique polysubstitué résultant de son hydrodésulfuration par le nickel de Raney. Cette structure a été confirmée par la synthèse de l'isomère -5 substitué.

Nous étudions l'acétylation, dans les conditions déjà décrites ([1]), des tétraméthyl-2.3.4.7 ([1]) et -2.3.5.7 (XII) thianaphtènes.



(I) R = H, R' = H
(II) R = H, R' = $COCH_3$
(III) R = H, R' = $C_2H_5$
(IV) R = $C_2H_5$, R' = H



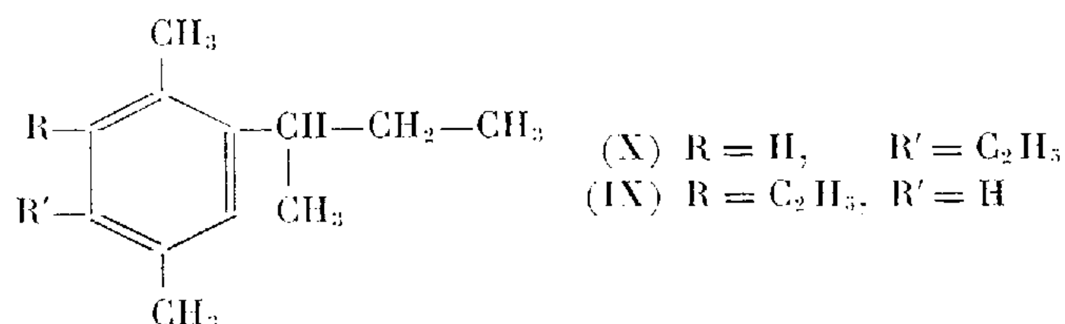
(V) R = S—CH($CH_3$)—CO—$CH_3$, R' = H
(VI) R = H, R' = $C_2H_5$
(VII) R = $SO_2Cl$, R' = $C_2H_5$
(VIII) R = SH, R' = $C_2H_5$
(IX) R = S—CH($CH_3$)—CO—$CH_3$, R' = $C_2H_5$

La synthèse du tétraméthyl-2.3.4.7 thianaphtène (I) a été effectuée par cyclodéshydratation de la *p*-xylyl-4 thia-4 méthyl-3 butanone-2 (V) ([2]). L'acétylation de (I) donne presque exclusivement le tétraméthyl-2.3.4.7 acétyl-6 thianaphtène (II), à côté de la cétone isomère-5 substituée, non isolée pure.

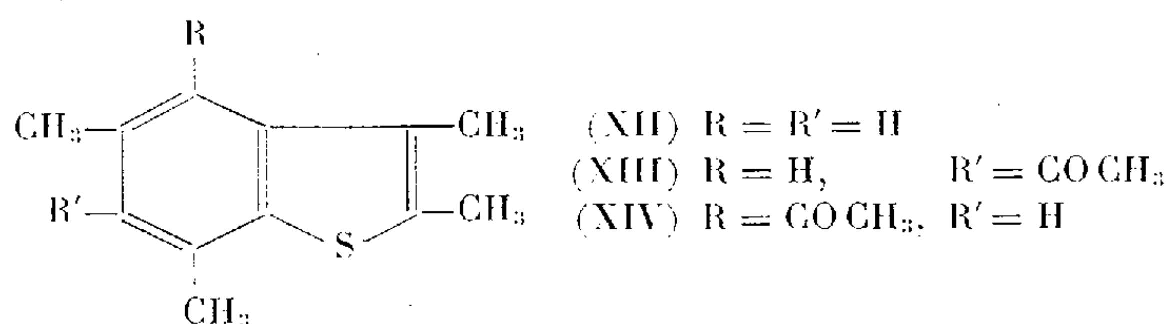
La réduction de (II) conduit au tétraméthyl-2.3.4.7, éthyl-6 thianaphtène (III) dont la désulfuration ([3]) donne l'hydrocarbure benzénique (X).

La synthèse du tétraméthyl-2.3.4.7 éthyl-5 thianaphtène (IV) isomère, a été effectuée à partir de l'éthyl-2 *p*-xylène (VI) ([4]). Cet hydrocarbure est transformé en sulfochlorure (VII) qui est réduit en diméthyl-2.5 éthyl-4 phénylthiol (VIII). La condensation de ce thiol avec l'α-bromoéthylméthylcétone donne la (diméthyl-2'.5' éthyl-4' phényl)-4 thia-4 méthyl-3 butanone-2 (IX). La cyclodéshydratation de (IX) donne le

composé thianaphténique (IV). Sa structure a été vérifiée par l'étude de son produit de désulfuration (XI).




L'acétylation du tétraméthyl-2.3.5.7 thianaphtène (XII) (³) donne deux cétones isomères : l'une, prépondérante cristallisée, (XIII), et l'autre liquide, (XIV).




Nous n'avons pu préparer aucun dérivé caractéristique de la cétone (XIII), ni la réduire. Par contre, la cétone isomère (XIV) a pu être caractérisée.

DESCRIPTION DES CORPS NOUVEAUX OBTENUS :

*p-xylyl-4 thia-4 méthyl-3 butanone-2* (V) $C_{12}H_{16}OS$, $É_{15}$ 158°, $d_4^{20}$ 1,044, $n_D^{20}$ 1,5492, huile jaune clair (Rdt 91 %). *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{18}H_{20}O_4N_4S$, aiguilles jaunes (alcool), $F_{inst}$ 81°.

*Tétraméthyl-2.3.4.7 thianaphtène* (I) $C_{12}H_{14}S$, $É_{14}$ 167,5-168° (Rdt 87%), aiguilles incolores (alcool) F 67°,5. *Picrate* $C_{18}H_{17}O_7N_3S$, aiguilles rouge sang (alcool absolu) $F_{inst}$ 140°; *styphnate* $C_{18}H_{17}O_8N_3S$, cristaux rouge orangé (alcool absolu) $F_{inst}$ 110°,5, *complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone* $C_{25}H_{19}O_7N_3S$, aiguilles rouge rubis (alcool absolu) $F_{inst}$ 171-172°.

*Tétraméthyl-2.3.4.7 acétyl-6 thianaphtène* (II) $C_{14}H_{16}OS$, $É_{17}$ 218-219°, aiguilles incolores (alcool) F 115°,5; *oxime* $C_{14}H_{17}ONS$, cristaux incolores (benzène) $F_{inst}$ 203°; *semicarbazone* $C_{15}H_{19}ON_3S$, aiguilles incolores (alcool) $F_{inst}$ 253-254°; *dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{20}H_{20}O_4N_4S$, poudre orangée (alcool-benzène) $F_{inst}$ 231°,5 avec changement allotropique à 215°.

*Tétraméthyl-2.3.4.7 éthyl-6 thianaphtène* (III) $C_{14}H_{18}S$, $É_{15}$ 194-195° (Rdt 84 %), fines paillettes (alcool) F 51°. *Picrate* $C_{20}H_{21}O_7N_3S$, aiguilles rouge orangé (alcool absolu) $F_{inst}$ 121°. *Styphnate* $C_{20}H_{21}O_8N_3S$, cristaux rouge orangé (alcool absolu) $F_{inst}$ 96°. *Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone* $C_{27}H_{23}O_7N_3S$, aiguilles rouge grenat (alcool absolu) $F_{inst}$ 124°.

*Diméthyl-2.5 éthyl-4 benzène sulfochlorure* (VII) $C_{10}H_{13}O_2SCl$, $É_{3,5}$ 157-158°, $d_4^{20}$ 1,227, $n_D^{20}$ 1,5544 (Rdt 87 %) renfermant un peu de diméthyl-2.5 éthyl-3 benzène sulfochlorure isomère. *Sulfonamide correspondante* $C_{10}H_{15}O_2NS$, paillettes incolores (benzène) $F_{inst}$ 106°.

*Diméthyl*-2.5 *éthyl*-4 *phénylthiol* (VIII) $C_{10}H_{14}S$, $É_{19}$ 130°, $d_4^{20}$ 1,006, $n_D^{20}$ 1,5628, huile incolore, contenant un peu de diméthyl-2.5 éthyl-3 phénylthiol.

(*Diméthyl*-2'.5' *éthyl*-4' *phényl*)-4 *thia*-4 *méthyl*-3 *butanone*-2 (IX) $C_{14}H_{20}OS$, $É_{15}$ 176°, $d_4^{20}$ 1,028, $n_D^{20}$ 1,5486, huile jaune clair (Rdt 85 %).

*Tétraméthyl*-2.3.4.7 *éthyl*-5 *thianaphtène* $C_{14}H_{18}S$ (IV), $É_{16}$ 186° (Rdt 75 %), aiguilles incolores (alcool) F 72°. *Picrate* $C_{20}H_{21}O_7N_3S$, aiguilles rouge orangé (alcool absolu), $F_{inst}$ 103°. *Styphnate* $C_{20}H_{21}O_8N_3S$, cristaux rouge orangé (alcool absolu) $F_{inst}$ 103°,5.

*Complexe avec la trinitro*-2.4.7 *fluorénone* $C_{27}H_{23}O_7N_3S$, aiguilles rouge grenat (alcool absolu), $F_{inst}$ 123°.

*Tétraméthyl*-2.3.5.7 *thianaphtène* (XII) $C_{12}H_{14}S$ ([5]); *styphnate* $C_{18}H_{17}O_8N_3S$, cristaux orangés (alcool absolu) F 116°,5.

*Tétraméthyl*-2.3.5.7 *acétyl*-4 *et* -6 *thianaphtènes* (XIII) *et* (XIV) $C_{14}H_{16}OS$, $É_{15}$ 202-203°. La cétone cristallisée (composé -6) : cristaux incolores (éther de pétrole) F 83°. L'isomère liquide (composé -4) (XIV) est une huile jaune; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{20}H_{20}O_4N_4S$, cristaux rouge brique (alcool) $F_{inst}$ 301-302°.

(*Diméthyl*-2'.5' *éthyl*-4' *phényl*)-2 *butane* (X) $C_{14}H_{22}$, $É_{20}$ 131°, $d_4^{20}$ 0,884, $n_D^{20}$ 1,5071.

(*Diméthyl*-2'.5' *éthyl*-3' *phényl*)-2 *butane* (XI) $C_{14}H_{22}$, $É_{18}$ 125°, $d_4^{20}$ 0,883, $n_D^{20}$ 1,5073.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) P. Faller et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2997.
([2]) E. E. G. Werner, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 1949, p. 509.
([3]) R. Mozingo, D. Wolf, S. A. Harris et K. Folker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1013.
([4]) A. Klages et R. Keil, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 1639.
([5]) P. Faller et P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 30.

(*Laboratoire des Hydrocarbures, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles préparations de l'acide chloro-3 pyridazinoxyacétique-6 et étude de quelques dérivés.* Note de

M. **Gilbert Rosseels**, Mme **Germaine Thuillier** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Vérifications chimiques et spectrophotométriques de la structure des acides isomères décrits par R. Schoenbeck ([1]). Préparation de composés voisins et notamment d'un ester basique, analogue structural de la centrophénoxine.

L'estérification du diméthylaminoéthanol par des acides agissant comme régulateurs de la croissance des végétaux fournit des produits exerçant une action stimulante sur le système nerveux central ([2]). Le plus étudié d'entre eux est la centrophénoxine, chorhydrate de l'ester β-diméthylaminoéthylique de l'acide chloro-4 phénoxyacétique.

Schoenbeck ayant signalé que l'acide chloro-3 pyridazinoxyacétique-6 (I, R = H), analogue pyridazinique de l'acide chloro-4 phénoxyacétique, agissait également sur les plantes, il nous a semblé intéressant d'en préparer quelques dérivés et divers composés voisins, pour savoir si le parallélisme entre les deux activités biologiques envisagées s'étend à la série de la pyridazine.

Schoenbeck dit avoir obtenu l'acide (I) en faisant réagir l'acide glycolique avec la dichloro-3.6 pyridazine en milieu aqueux fortement alcalin, alors que l'action de l'acide monochloracétique neutralisé sur la chloro-3 pyridazone-6 fournirait son isomère, l'acide chloro-3 pyridazone-6 acétique-1 (II, R = H).

Nous avons tenu à confirmer ces résultats, car il est assez surprenant que le groupement hydroxyle du glycolate de sodium présente une acidité suffisante pour pouvoir réagir en milieu aqueux, à l'état de dérivé sodé, avec un composé halogéné.

Guidés par l'exemple de M. D. Kharasch, Th. Rudy, W. Nudenberg et G. Büchi ([3]) qui ont obtenu le Δ-1-cyclohexényloxyacétate d'éthyle par action du diazoacétate d'éthyle sur la cyclohexanone, de J. Maas, G. B. R. de Graaff et H. J. Den Hertog ([4]) qui ont obtenu le pyridoxyacétate-2 d'éthyle par action du diazoacétate d'éthyle sur la pyridone-2, nous avons utilisé le même réactif pour préparer le chloro-3 pyridazinoxyacétate-6 d'éthyle : nous avons fait réagir un excès de diazoacétate d'éthyle sur la chloro-3 pyridazone-6 dans le benzène anhydre bouillant, en présence de cuivre comme catalyseur. Par distillation fractionnée, on sépare deux produits et un résidu huileux épais : *a* ($É_{0,2}$ 120-124°; $F_{\text{inst (Maquenne)}}$ 67°; Rdt 60 %); *b* ($É_{0,2}$ 131-135°; $F_{\text{inst (Maquenne)}}$ 78°; Rdt 6,7 %). Comme dans le cas de la pyridone-2, la tautomérie cétonique-énolique de la chloro-3 pyridazone-6 permettait de prévoir la formation de deux isomères et l'on

pouvait penser que le plus abondant serait encore l'ester (I, $R = C_2H_5$) provenant d'une fixation du groupement carbéthoxyméthyle sur l'atome d'oxygène. Nous avons voulu le prouver en identifiant l'ester *a* avec celui qui résulte de l'action du glycolate d'éthyle sodé sur la dichloro-3.6 pyridazine dans le benzène anhydre (Rdt 62 %). L'hydrolyse de l'ester *a* fournit effectivement, avec un rendement quantitatif, l'acide préparé par Schoenbeck à partir de l'acide glycolique et la réciproque a été également vérifiée par estérification de cet acide.

*Analyse de l'ester* (I) ($R = C_2H_5$). — $C_8H_9O_3N_2Cl$, calculé %, C 44, 34; H 4,18; N 12,93; trouvé %, C 44,41; H 4,09; N 12,83.

Caractéristiques spectrales de l'acide (I) (R = H) :

*Spectre ultraviolet* (eau + 1% d'éthanol) : $\lambda_{max} = 278$ mμ; $\log \varepsilon_{max} = 3\,270$.

*Spectre infrarouge* (KBr) : 1595, 1455, 1440 $cm^{-1}$ (pyridazine), 1749 $cm^{-1}$ (—COOH) et 1220 $cm^{-1}$ (C—O—C).

La fraction *b* a été identifiée au produit résultant de l'action du monochloracétate d'éthyle sur la chloro-3 pyridazone-6 en présence d'éthoxyde de sodium, c'est-à-dire à l'ester (II) ($R = C_2H_5$; Rdt 87 %).

*Analyse.* — $C_8H_9O_3N_2Cl$, trouvé %, C 44,45; H 4,18; N 12,78.

L'hydrolyse de cet ester fournit l'acide (II) :

*Spectre ultraviolet* : $\lambda_{max} = 300$ mμ; $\log \varepsilon_{max} = 3\,473$.

*Spectre infrarouge* : 1575, 1569, 1470 $cm^{-1}$ (pyridazine), 1720 $cm^{-1}$ (—COOH) et 1630 $cm^{-1}$ (δ-lactame).

L'halogénation de l'acide pyridazone-3 oxyacétique-6 (III, R = H), par l'oxychlorure de phosphore en milieu benzénique, coupe la fonction éther et donne la chloro-6 pyridazone-3 ($F_{inst\,(Maquenne)}$ 140°); l'élimination du groupement acétique de l'acide hydroxy-3 pyridazone-6 acétique-1 est encore possible, quoique plus difficile, et un reflux prolongé dans les mêmes conditions conduit directement à la dichloro-3.6 pyridazine ($É_{0,2}$ 89-92°; $F_{inst\,(Maquenne)}$ 69°). Nous n'avons pu obtenir par cette voie les acides halogénés (I) et (II).

Par l'action de chloro-2 éthylamines, dans l'isopropanol anhydre, ont été préparés quelques esters basiques des acides (I), (II), (III) et (IV), avec des rendements de 50 à 60 %. Des amides de l'acide (II) ont été obtenus à partir de la chloro-6 pyridazone-3 et des β-diméthylamino- et β-diéthylaminochloracétamides (Rdt de l'ordre de 50 %) en présence d'éthoxyde de sodium.

O—CH₂—COOR / pyridazine / Cl (I)

| Composition. | Structure R. | F (°C). |
|---|---|---|
| $C_6H_5O_3N_2Cl$ | —H | 145 |
| $C_8H_9O_3N_2Cl$ | $—C_2H_5$ | 67 |
| $C_{10}H_{14}O_3N_3Cl$, HCl | $—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$ | 120 |
| $C_{12}H_{18}O_3N_3Cl$, HCl | $—CH_2—CH_2—N(C_2H_5)_2$ | 118 |

| | Composition. | Structure R. | F (°C). |
|---|---|---|---|
| (II) | $C_6H_5O_3N_2Cl$ | —H | 220 |
| | $C_8H_9O_3N_2Cl$ | $—C_2H_5$ | 78 |
| | $C_{10}H_{14}O_3N_3Cl$, HCl | $—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$ | 120 |
| | $C_{12}H_{18}O_3N_3Cl$, HCl | $—CH_2—CH_2—N(C_2H_5)_2$ | 118 |
| (III) | $C_6H_6O_4N_2$ | —H | 245 |
| | $C_{10}H_{15}O_4N_3$, $C_4H_6O_6$ | $—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$ (tartrate acide) | 314 |
| (IV) | $C_6H_6O_4N_2$ | —H | 245 |
| | $C_{10}H_{15}O_4N_3$, $C_4H_6O_6$ | $—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$ | 310 |
| (V) | $C_{10}H_{15}O_2N_4Cl$, HCl | $—NH—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$ | 263 |
| | $C_{12}H_{19}O_2N_4Cl$, HCl | $—NH—CH_2—CH_2—N(C_2H_5)_2$ | 258 |

(II): pyridazinone, O, N—CH₂—COOR, N, Cl. (III): O—CH₂—COOR, N, NH, O. (IV): O, N—CH₂—COOR, N, OH. (V): O, N—CH₂—CO—R, N, Cl.

Des essais pharmacologiques effectués à l'Hôpital Sainte-Anne par le Docteur J. Thuillier, maître de recherches à l'Institut National d'Hygiène, ont montré que les esters dialcoylaminés indiqués ci-dessus ne présentent pas les activités envisagées.

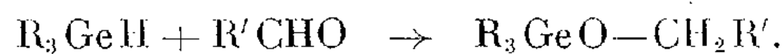
(1) *Monatsh. Chem.*, 90, 1959, p. 289.
(2) G. Thuillier, P. Rumpf et J. Thuillier, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2081.
(3) *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 1030.
(4) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 74, 1955, p. 175.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition des hydrures d'alcoylgermanium sur les aldéhydes et cétones saturés.* Note de MM. **Michel Lesbre** et **Jacques Satgé**, présentée par M. Marcel Delépine.

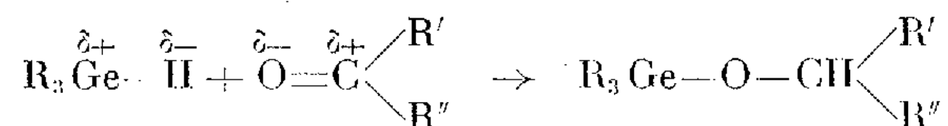
Les hydrures d'alcoylgermanium s'additionnent sur le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones saturés vers 150°. La poudre de cuivre est un bon catalyseur de ces réactions de condensation. De nouveaux trialcoylalcoxygermanium sont ainsi synthétisés avec d'excellents rendements. La liaison Ge—O s'avère être très fragile dans ces dérivés.

Nous avons récemment signalé l'addition vers 100° des hydrures d'alcoylgermanium $R_3GeH$, $R_2GeH_2$ sur la double liaison carbone-carbone des aldéhydes et cétones insaturés en présence de catalyseur platiné ([1]), ([2]). Les dérivés saturés obtenus ne renfermaient pas de liaison Ge—O. Par contre, vers 150° nous avons observé des réactions de condensation des hydrures d'alcoylgermanium sur le groupement carbonyle d'aldéhydes et cétones saturés tels que l'heptanal, le benzaldéhyde, l'éthylbutylcétone, la méthylhexylcétone, la cyclohexanone. Il se forme des trialcoylalcoxygermanium :



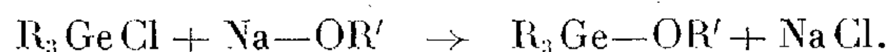
$$R_3GeH + R'CHO \rightarrow R_3GeO-CH_2R'.$$

L'addition se fait vraisemblablement par un mécanisme ionique :



$$R_3\overset{\delta+}{Ge}-\overset{\delta-}{H} + \overset{\delta-}{O}=\overset{\delta+}{C}\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix} \rightarrow R_3Ge-O-CH\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}$$

Le rendement de ces réactions d'addition est généralement quantitatif en présence de poudre de cuivre, catalyseur nettement supérieur aux chlorures métalliques utilisés dans des réactions analogues de silanes ([3]). La structure de ces trialcoylalcoxygermanium a été confirmée par la synthèse suivante : Action des chlorures de trialcoylgermanium sur les alcoolates de sodium correspondants en milieu benzénique :



$$R_3GeCl + Na-OR' \rightarrow R_3Ge-OR' + NaCl.$$

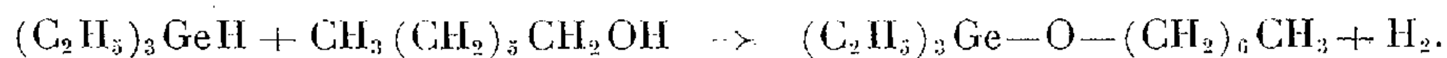
L'identité des dérivés obtenus par les deux méthodes est vérifiée parfaitement par leurs analyses, constantes physiques et spectres infrarouge.

1° *L'heptanal.* — Un mélange équimoléculaire de triéthylgermane et d'heptanal chauffé 24 h au bain d'huile à 150° en présence de poudre de cuivre conduit quantitativement au triéthylheptoxygermanium :



$$(C_2H_5)_3Ge-O-(CH_2)_6CH_3.$$

L'action du triéthylgermane sur l'heptanol-1 en présence du même catalyseur donne à 120° un dérivé absolument identique :



$$(C_2H_5)_3GeH + CH_3(CH_2)_5CH_2OH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge-O-(CH_2)_6CH_3 + H_2.$$

De nombreux réactifs provoquent la scission de la liaison Ge—O :

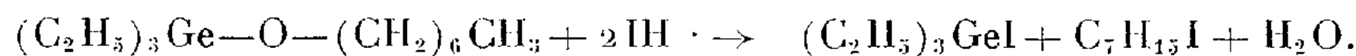
*a.* Le chlorure de benzoyle clive quantitativement ce dérivé vers 80° :



$$(C_2H_5)_3Ge—O—(CH_2)_6CH_3 + C_6H_5COCl \rightarrow (C_2H_5)_3GeCl + C_6H_5COOC_7H_{15}.$$

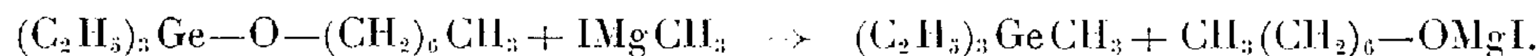
*b.* L'acide benzènesulfonique clive très facilement ce même dérivé au sein du benzène avec formation de benzènesulfonate de triéthylgermanium (1) et benzènesulfonate d'heptyle.

*c.* L'acide iodhydrique donne la réaction classique des éthers-oxydes :



$$(C_2H_5)_3Ge—O—(CH_2)_6CH_3 + 2IH \rightarrow (C_2H_5)_3GeI + C_7H_{15}I + H_2O.$$

*d.* L'action de l'iodure de méthylmagnésium (excès de 100 %) en milieu éthéré conduit à la formation de triéthylméthylgermanium avec un rendement de 70 % :



$$(C_2H_5)_3Ge—O—(CH_2)_6CH_3 + IMgCH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_3 + CH_3(CH_2)_6—OMgI.$$

2° *Le benzaldéhyde* se condense avec le triéthylgermane en présence de poudre de cuivre. Le triéthylbenzoxygermanium $(C_2H_5)_3Ge—O—CH_2C_6H_5$ est isolé avec un rendement de 80 % après 40 h de chauffage à 150°.

3° *L'éthylbutylcétone* et la *méthylhexylcétone* s'additionnent dans les mêmes conditions expérimentales au tributylgermane avec des rendements moyens de 50 %.

4° *La cyclohexanone.* — Un mélange équimoléculaire de triéthylgermane et de cyclohexanone chauffé 48 h à 150° en présence de poudre de cuivre conduit quantitativement au triéthylcyclohexoxygermanium $(C_2H_5)_3Ge—O—C_6H_{11}$.

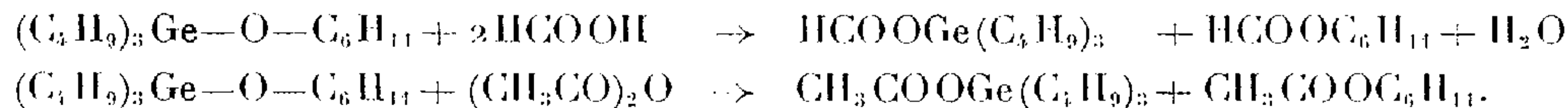
A la même température et sans catalyseur, le tributylgermane s'additionne à la cyclohexanone avec un rendement de 60 %. Le tributylcyclohexoxygermanium $(n\text{-}C_4H_9)_3Ge—O—C_6H_{11}$ est également obtenu par action, en milieu benzénique, du chlorure de tributylgermanium sur le dérivé sodé du cyclohexanol.

Les clivages suivants ont été observés sur ce dérivé :

*a.* L'action de $LiAlH_4$ en milieu éthéré conduit à la formation quantitative de $(C_4H_9)_3GeH$ et cyclohexanol.

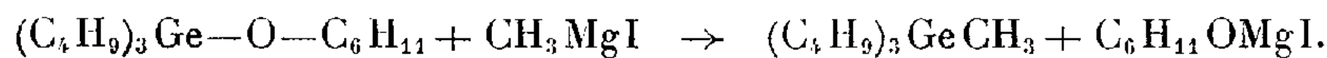
*b.* A 150° en tube scellé, nous avons observé le clivage quantitatif par l'acide acétique avec formation d'acétate de cyclohexyle et acétate de tributylgermanium.

*c.* L'acide formique et l'anhydride acétique le clivent aisément vers 100° :



$$(C_4H_9)_3Ge—O—C_6H_{11} + 2HCOOH \rightarrow HCOOGe(C_4H_9)_3 + HCOOC_6H_{11} + H_2O$$
$$(C_4H_9)_3Ge—O—C_6H_{11} + (CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3COOGe(C_4H_9)_3 + CH_3COOC_6H_{11}.$$

*d.* L'iodure de méthylmagnésium réagit avec formation de tributylméthylgermanium (Rdt 40 %) :



$$(C_4H_9)_3Ge—O—C_6H_{11} + CH_3MgI \rightarrow (C_4H_9)_3GeCH_3 + C_6H_{11}OMgI.$$

La liaison Ge—O de ces trialcoylalcoxygermanium est donc plus fragile que dans les oxydes $R_3Ge—O—GeR_3$ qui ne sont pas clivés par l'acide acétique et très difficilement par l'acide formique (4).

Quelques nouveaux trialcoylalcoxygermanium sont consignés dans le tableau ci-dessous.

| | | | | | Analyses. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | C % | | H % | |
| | | É (°C/mm). | $n_D^{20}$. | $d_4^{20}$. | calc. | tr. | calc. | tr. |
| $(C_2H_5)_3Ge—O—(CH_2)_6CH_3$ | $(C_{13}H_{30}OGe)$... | $127/_{10}$ | 1,4460 | 0,9852 | 56,78 | 56,80 | 10,99 | 10,99 |
| $(C_2H_5)_3Ge—O—CH_2C_6H_5$ | $(C_{13}H_{22}OGe)$... | $150\text{-}152/_{18}$ | 1,5030 | 1,1103 | 58,49 | 57,98 | 8,68 | 8,48 |
| $(n\text{-}C_4H_9)_3Ge—O—CH(CH_2—CH_3)—(CH_2)_3CH_3$ | $(C_{19}H_{42}OGe)$... | $160/_9$ | 1,4532 | 0,9504 | 63,54 | 63,58 | 11,79 | 12,03 |
| $(n\text{-}C_4H_9)_3Ge—O—CH(CH_3)—(CH_2)_5CH_3$ | $(C_{20}H_{44}OGe)$... | $180/_{12}$ | 1,4540 | 0,9452 | 64,37 | 64,19 | 11,88 | 11,82 |
| $(C_2H_5)_3Ge—O—C_6H_{11}$ | $(C_{12}H_{26}OGe)$... | $134/_{18}$ | 1,4695 | 1,0612 | 55,66 | 55,73 | 10,12 | 10,12 |
| $(n\text{-}C_4H_9)_3Ge—O—C_6H_{11}$ | $(C_{18}H_{38}OGe)$... | $180/_{16}$ | 1,4680 | 0,9963 | 63,01 | 62,67 | 11,16 | 11,00 |

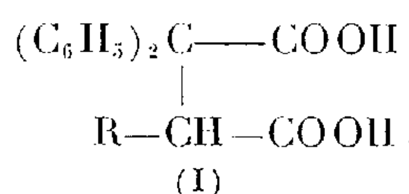
(1) J. SATGÉ, *Thèse, Ann. Chim.*, Paris, 6, 1961, p. 519.
(2) M. LESBRE et J. SATGÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 471.
(3) R. CALAS, E. FRAINNET et J. BONASTRE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2987.
(4) H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5800.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

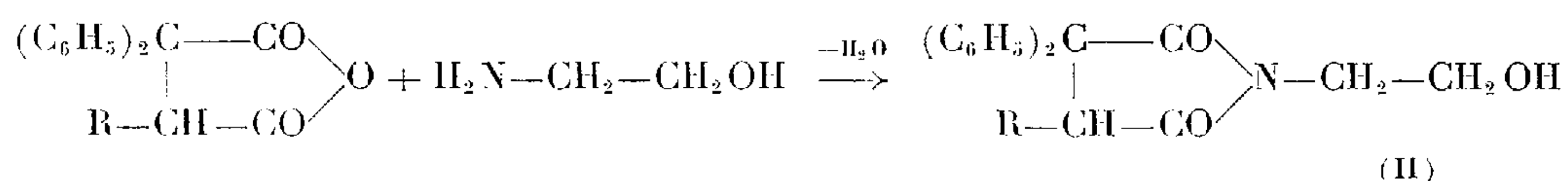
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des α, α-diphényl α'-alkylsuccinimides N-β-hydroxyéthylées.* Note de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Roger Robin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de la monoéthanolamine sur les anhydrides d'acides α, α-diphényl α'-alkylsucciniques permet la préparation d'imides N-β-hydroxyéthylées nouvelles qui, par action du tribromure de phosphore ont toutes pu être transformées en imides N-β-bromoéthylées.

En vue de l'obtention des imides N-vinyliques correspondantes aux acides α, α-diphénylsuccinique et α, α-diphényl α'-alkylsucciniques (I) préparées par l'un de nous [1], [2]

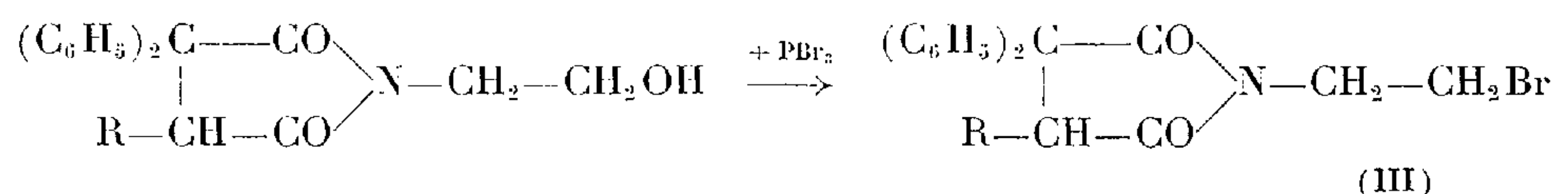


nous avons été amenés à essayer la préparation des imides N-β-hydroxyéthylées du type (II) à partir des anhydrides d'acides correspondants à (I) et de la monoéthanolamine suivant :



Le mode opératoire est extrêmement simple et est calqué sur une technique déjà décrite pour l'obtention de produits similaires [3], [4]. La monoéthanolamine (1 mole) se condense sur l'anhydride d'acide (1 mole) à la température de 130-140° avec élimination d'une molécule d'eau pour donner l'imide N-β-hydroxyéthylée correspondante. Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 30 mn et versé encore chaud dans un excès d'eau. L'huile, qui précipite, cristallise après un laps de temps plus ou moins long suivant la nature du substituant R. Après recristallisation de l'imide dans une solution hydroalcoolique le rendement de la réaction varie, selon R, de 94 à 82 %.

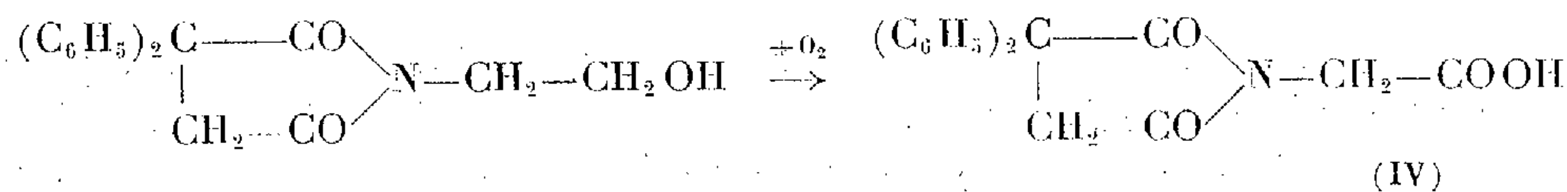
A partir de ces différentes succinimides N-β-hydroxyéthylées nous avons pu passer aux dérivés bromés (III) par action sur celles-ci d'un excès de tribromure de phosphore à 120-130° pendant 1 h 15 mn-1 h 30 mn suivant une technique précédemment décrite [5]



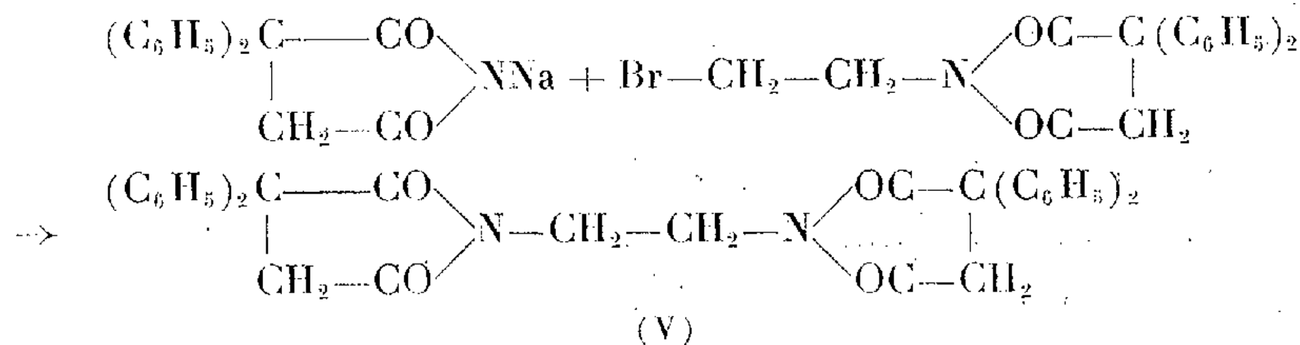
Nous donnons ci-dessous les points de fusion des différentes imides hydroxyéthylées et bromoéthylées obtenues :

| | Imides | | | |
|---|---|---|---|---|
| R. | N-β-hydroxyéthylées $(C_6H_5)_2C—CO$ / $R—CH—CO$ $>N—CH_2—CH_2OH$ | (°C). | N-β-bromoéthylées $(C_6H_5)_2C—CO$ / $R—CH—CO$ $>N—CH_2—CH_2Br$ | (°C). |
| H | $C_{18}H_{17}NO_3$ | 137-138 | $C_{18}H_{16}BrNO_2$ | 79-80 |
| $CH_3$ | $C_{19}H_{19}NO_3$ | 110 | $C_{19}H_{18}BrNO_2$ | 96-97 |
| $C_2H_5$ | $C_{20}H_{21}NO_3$ | 97 | $C_{20}H_{20}BrNO_2$ | 109 |
| $n$-$C_3H_7$ | $C_{21}H_{23}NO_3$ | 124 | $C_{21}H_{22}BrNO_2$ | 111 |
| $n$-$C_4H_9$ | $C_{22}H_{25}NO_3$ | 77 | $C_{22}H_{24}BrNO_2$ | 52 |

D'autre part, par action du bichromate de potassium en milieu sulfurique dilué nous avons pu, à partir de l'α, α-diphénylsuccinimide N-β-hydroxyéthylée, passer à l'acide correspondant (IV), $C_{18}H_{15}NO_4$, F 215° :



Enfin, par condensation de l'α, α-diphénylsuccinimide N-β-bromoéthylée sur la diphénylsuccinimide sodée nous avons pu obtenir une diimide du type (V), $C_{34}H_{28}N_2O_4$, F 172° :



D'après les essais en cours, les α, α-diphényl α'-alkylsuccinimides N-β-hydroxyéthylées et bromoéthylées réagissent de manière identique.

(1) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057; *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 580.
(2) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1952; *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1958.
(3) W. F. Hanford et H. B. Stevenson, Brevet américain n° 2.276.840.
(4) Hopff-Muhlethaler, *Kunst. Plast.*, 1957, 4, p. 257.
(5) *Organic Synthèse*, John Wiley, New-York, 32, 1952, p. 18.

*(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences et de l'E.N.S.C.R., Rennes.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes cyanocadmiques de quelques bases organiques.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Kamalakar D. Gode**, présentée par M. René Fabre.

Les complexes cyanocadmiques ont été préparés à partir des bases suivantes : antipyrine, pyramidon, amino-4 antipyrine, isopropyl-4 antipyrine, isonicotinylhydrazide, bleu de méthylène, aminopromazine, isothiazine, prométhazine, mépyramine, cristal violet, quinacrine, proflavine. Leur formule a été établie.

Nous avons naguère décrit [1], [2] les complexes cyanocadmiques de quelques alcaloïdes et de bases organiques, obtenus à partir d'un réactif répondant à la formule $K_2Cd(CN)_4$. Nous l'avons depuis lors étendu à un certain nombre de dérivés de la pyrazolone, de la phénothiazine, de l'acridine, ainsi qu'à l'isonicotinylhydrazide, à la mépyramine et au cristal violet.

La préparation a été effectuée par mélange d'une solution aqueuse légèrement acidifiée de la base ou de son sel et d'un excès de réactif au sulfate de cadmium et au cyanure de potassium, ajusté à pH 7. Les précipités obtenus ont été, comme précédemment, purifiés par cristallisation, toutes les fois du moins que celle-ci a été possible. Le cyanogène, le cadmium, l'azote de la base, ont été dosés suivant les techniques déjà indiquées [1]. Toutefois, pour les dérivés de la pyrazolone et le bleu de méthylène, nous avons eu recours à des méthodes particulières.

1° L'antipyrine a été dosée gravimétriquement à l'état de monoiodoantipyrine, sur une solution privée d'acide cyanhydrique.

2° Pour le pyramidon, nous avons appliqué la technique du Codex [3], après élimination de l'acide cyanhydrique.

3° L'amino-4 antipyrine et l'isopropyl-4 antipyrine sont justiciables des techniques générales de dosage des alcaloïdes : décomposition du complexe par l'acide sulfurique dilué, alcalinisation de la solution, extraction de la base par le chloroforme et pesée de cette dernière, après évaporation du solvant.

4° La technique de la « British Pharmacopeia » [4] a été appliquée à l'isonicotinylhydrazide : la prise d'essai, débarrassée de l'acide cyanhydrique, est mise en contact avec une solution de bromure et bromate de potassium, correspondant à une solution de brome 0,1 N. Après addition d'iodure de potassium, l'iode libéré est titré par la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N. On déduit la quantité d'I. N. H. mise en expérience.

5° Le dosage du bleu de méthylène a été emprunté lui aussi à la « British Pharmacopeia » [2]. La prise d'essai, privée d'acide cyanhydrique, est additionnée de 10 ml d'acide chlorhydrique concentré; on chauffe jusqu'à ébullition en atmosphère de gaz carbonique; on ajoute une solution

de chlorure de titane 0,1 N, préalablement titrée à l'aide d'une solution étalon d'alun de fer jusqu'à disparition de la teinte bleue.

Le tableau suivant rend compte de la formule des complexes et des résultats analytiques. A représente $(CdCN)_2$, B représente la base.

| Base. | Formule du complexe. | Cd % calculé. | Cd % trouvé. | CN % calculé. | CN % trouvé. | Base % calculé. | Base % trouvé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Antipyrine | $A_3B_2$ | 38,79 | 38,53 | 17,94 | 17,72 | 43,26 | 43,46 |
| Pyramidon | $A_2B$ | 40,14 | 39,12 | 18,57 | 18,33 | 41,32 | 43,67 |
| Amino-4 antipyrine | $A_2B$ | 42,27 | 41,84 | 19,55 | 18,91 | 38,17 | 40,05 |
| Isopropyl-4 antipyrine | $A_2B$ | 41,12 | 39,85 | 18,65 | 18,62 | 40,23 | 40,51 |
| Isonicotinylhydrazide | A B | 37,25 | 38,11 | 17,24 | 17,71 | 45,51 | 43,94 |
| Bleu de méthylène | $A_2B_3(HCN)_5$ | 15,8 | 16,25 | 17,73 | 17,87 | 66,41 | 67,56 |
| | | | | | | Azote % calculé. | Azote % trouvé. |
| Aminopromazine | A B | 22,87 | 22,67 | 10,58 | 11,01 | 8,54 | 8,53 |
| Isothiazine | $A_2B_3(HCN)_2$ | 17,03 | 17,65 | 11,82 | 12,22 | 6,36 | 6,41 |
| Prométhazine | $A_3B(HCN)$ | 41,93 | 40,82 | 22,63 | 22,41 | 3,48 | 3,70 |
| Mépyramine | $A_3(BHCN)_2(HCN)$ | 29,50 | 29,56 | 20,47 | 20,40 | 7,34 | 7,63 |
| Cristal violet | $A_4B_5(HCN)_2$ | 16,30 | 15,93 | 9,45 | 9,50 | 7,63 | 7,90 |
| Quinacrine | $A_3(BHCN)_2(HCN)$ | 24,55 | 22,43 | 17,04 | 17,49 | 6,11 | 6,11 |
| Proflavine | $A_3B_2(HCN)$ | 37,79 | 35,03 | 19,32 | 19,52 | 8,95 | 8,91 |

*Conclusion.* — Sur les 13 complexes étudiés, six se rapprochent de ceux fournis par les alcaloïdes et les bases organiques décrits dans les précédentes Notes. Les autres sont, de plus, associés à 1 ou à 2 moles d'acide cyanhydrique. En aucun cas les complexes cyanocadmiques ne sont comparables aux cuprocyanhydrates [6].

(*) Séance du 12 février 1962.

[1] *British Pharmacopeia*, 1958, p. 355.

[2] *Ibid.*, 1958, p. 408.

[3] *Codex Medicamentarius Gallicus*, 1949, p. 40.

[4] K. D. GODE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2738.

[5] K. D. GODE et P. MESNARD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 870.

[6] P. MESNARD, *Thèse doct. Pharmacie (état)*, Bordeaux, 1936.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

MINÉRALOGIE. — *Synthèse d'une sépiolite à température ordinaire.*
Note (*) de MM. **Bernard Siffert** et **Raymond Wey**, présentée par M. Jean Wyart.

En milieu alcalin et à température ordinaire, les ions $Mg^{++}$ réagissent sur la silice en solution monomoléculaire pour former des précipités contenant des argiles fibreuses du type sépiolite.

Les minéraux argileux à structure phylliteuse ont été obtenus par synthèse hydrothermale. Aucune argile fibreuse (sépiolite-palygorskite) n'a pu être préparée de cette manière. D'après Mumpton et Roy leur température de formation serait inférieure à 100°C ([1]).

La synthèse de nombreuses phyllites a été réalisée à basse température ([2]). Aucune formation de sépiolite ou d'attapulgite n'avait été signalée. Nous avons montré précédemment ([3]) qu'une solution saturée en silice monomère — $Si(OH)_4$ — réagissait à température ordinaire avec les ions $Mg^{++}$ et des ions complexes d'aluminium pour former certaines phyllites.

Une étude systématique de la réaction : $Mg^{++}$-solution $Si(OH)_4$ fut entreprise. On fit varier le pH et le rapport molaire $SiO_2/MgO$ des solutions initiales.

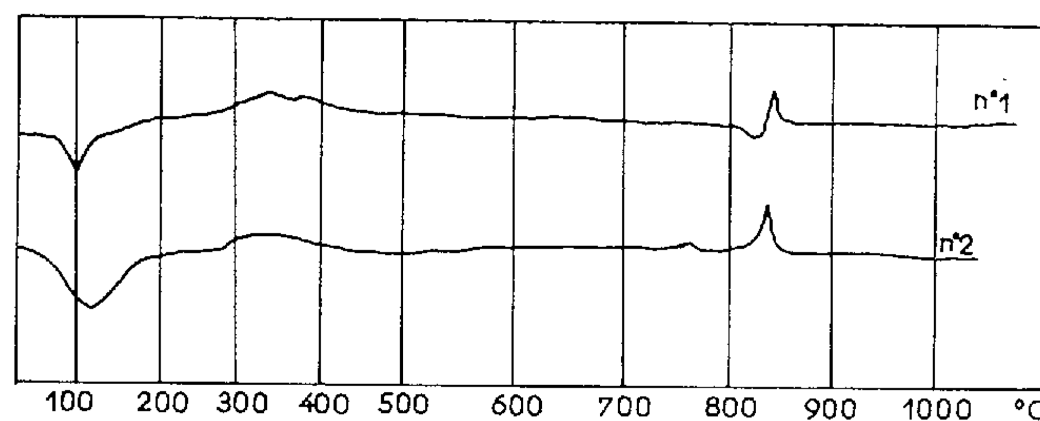



Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle.
(1) Sépiolite d'Ampandrandava.
(2) Produit synthétique n° 2.

*Mode opératoire.* — A des volumes identiques (250 ml) de solution saturée en $Si(OH)_4$, on ajoute des volumes variables d'une solution plus concentrée de $MgCl_2$ (0,1 M). Le pH est ajusté à l'aide de NaOH 0,1 N et la solution abandonnée à elle-même pendant trois semaines. On recueille le précipité éventuel par centrifugation, le lave et le sèche à 70 ± 5°C pendant 2 h. On mesure le pH de la solution centrifugée; on enregistre toujours une diminution qui peut atteindre deux unités de pH. Seules les solutions de pH final supérieur à 7,80 abandonnent un précipité (tableau I).

*Examen des produits.* — On a enregistré les diagrammes de diffraction de rayons X de tous les produits. Ils sont tous similaires. On y décèle des

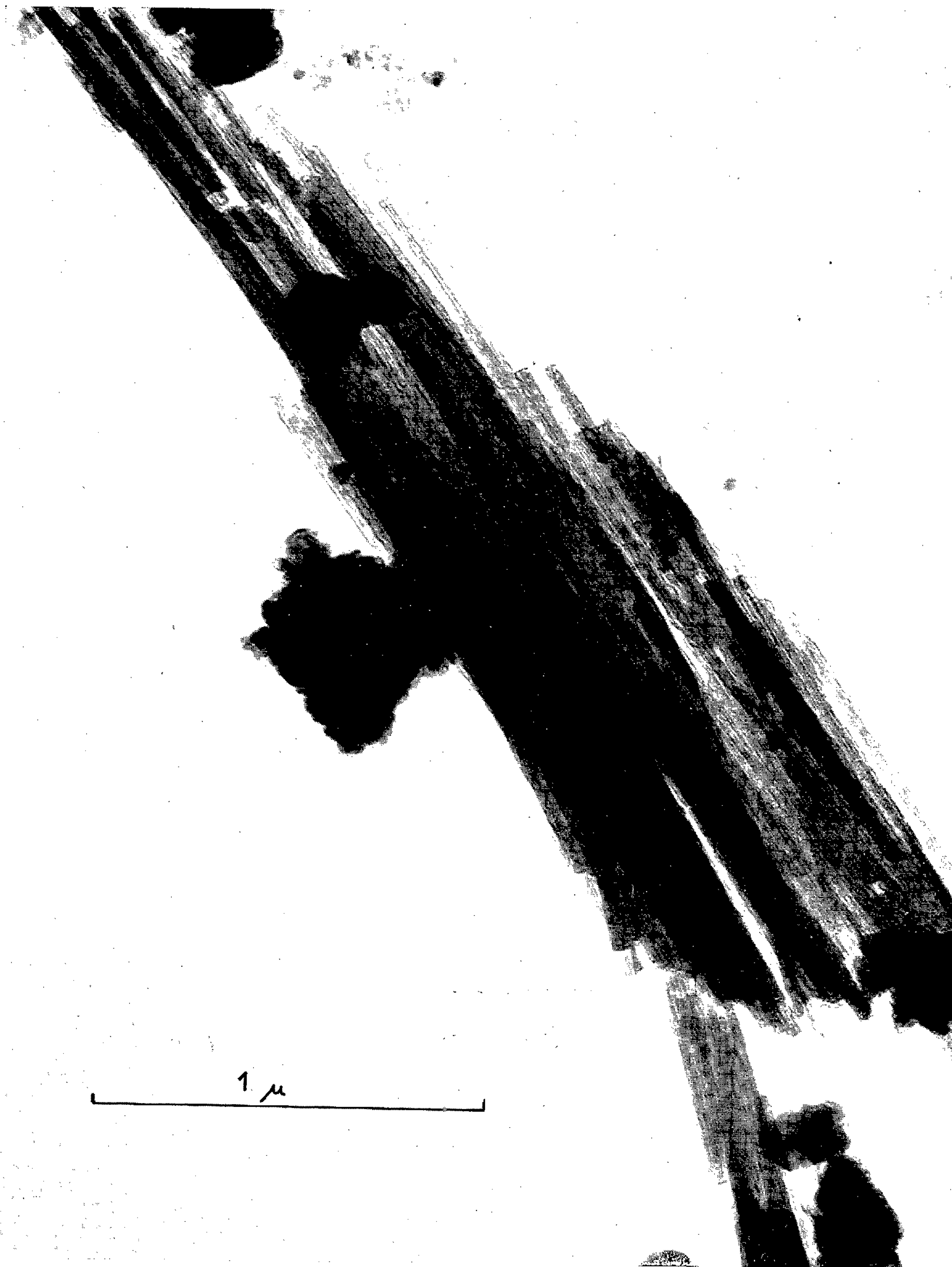



Fig. 2. — Micrographie électronique du précipité n° 2
(microscope O. P. L. (G × 70 000.)

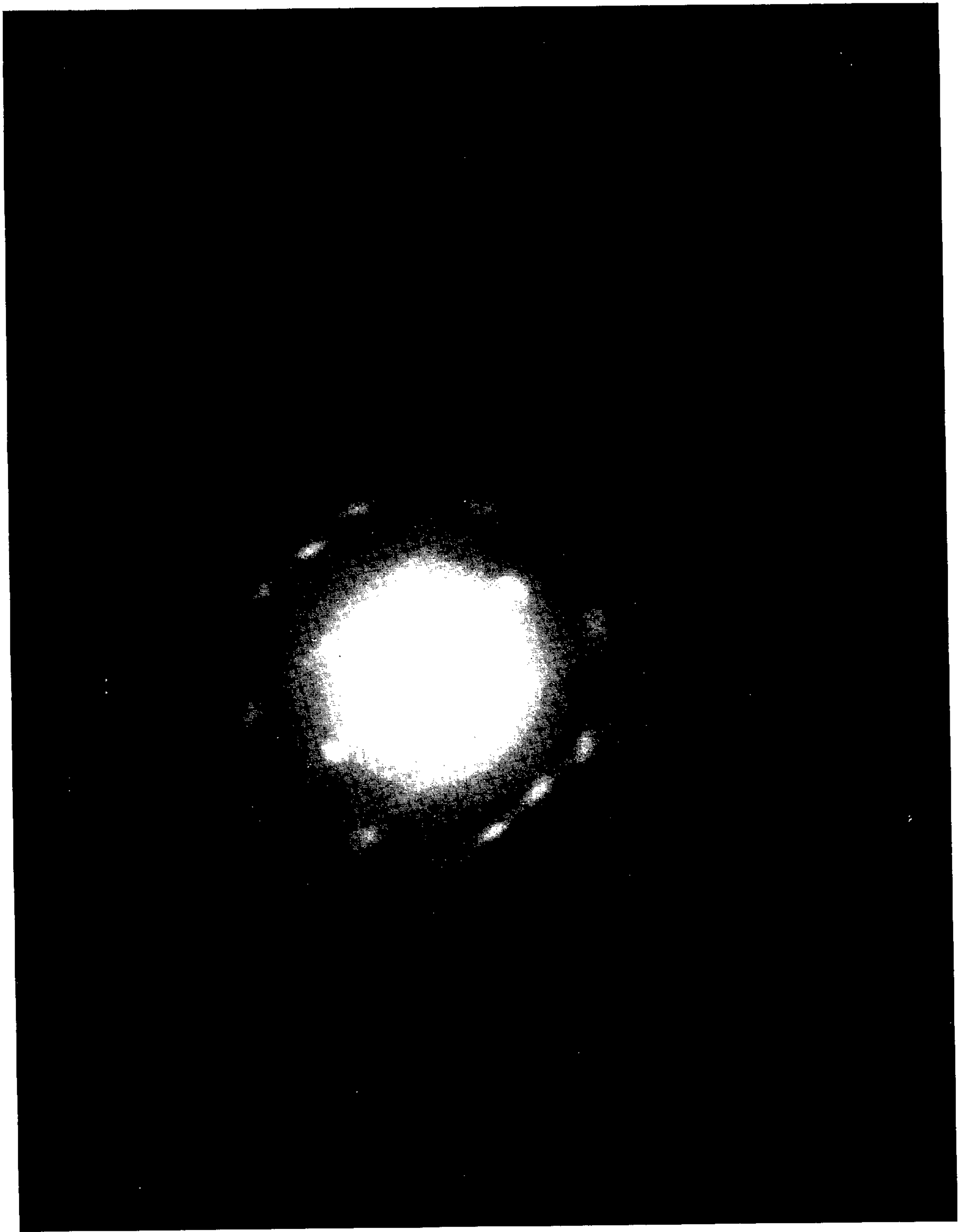


Fig. 3. — Microdiffraction électronique des fibres de la figure 2 (100 kV).

bandes de diffraction analogues à celles d'un réseau bidimensionnel de feuillets tétraèdre-octaèdre-tétraèdre magnésiens. Mais des raies fines s'y superposent; elles sont le plus net dans le cas du précipité n° 2 obtenu pour le rapport molaire $SiO_2/MgO$ le plus faible (0,70) et le pH le plus élevé (8,73). Ce diagramme peut être comparé à celui d'une sépiolite peu organisée; exemple : Eski Chehir ([4]). Mais cet examen ne permettrait pas à lui seul d'affirmer la présence de sépiolite.

TABLEAU I.

| $\frac{SiO_2}{MgO}$. | pH initial. | pH final. | Observation. | $\frac{SiO_2}{MgO}$. | pH initial. | pH final. | Observation. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,700.... | 7,15 | 6,80 | – | 1,02..... | 7,20 | 6,89 | – |
| 0,700.... | 8,00 | 7,00 | – | 1,02..... | 8,22 | 7,15 | – |
| 0,700.... | 9,08 | 7,50 | – | 1,02..... | 9,18 | 7,63 | – |
| 0,700.... | 10,00 | 8,02 | Précipité n° 1 | 1,02..... | 10,13 | 8,03 | Précipité n° 3 |
| 0,700.... | 11,20 | 8,73 | Précipité n° 2 | 1,02..... | 11,20 | 8,70 | Précipité n° 4 |
| 1,25..... | 8,05 | 6,58 | – | 1,67..... | 9,03 | 6,92 | – |
| 1,25..... | 9,06 | 7,30 | – | 1,67..... | 10,22 | 7,80 | Précipité n° 7 |
| 1,25..... | 10,20 | 7,83 | Précipité n° 5 | 1,67..... | 11,07 | 8,40 | Précipité n° 8 |
| 1,25..... | 11,18 | 8,43 | Précipité n° 6 | | | | |

— Les courbes d'analyse thermique différentielle des huit produits synthétiques sont également très voisines les unes des autres. La figure 1 reproduit celles du précipité n° 2 et d'une sépiolite d'Ampandrandava. La similitude est frappante.

— Ce même précipité n° 2 a été analysé et sa composition chimique figure dans le tableau II en face de celle d'une sépiolite de référence. Le produit synthétique est plus hydraté et son rapport $SiO_2/MgO$ est plus faible.

TABLEAU II.

| *Produit synthétique* n° 2. | | *Sépiolite d'Ampandrandava* ([5]). | |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ .................. | 42,6 % | $SiO_2$ .................. | 52,50 % |
| $MgO$ .................. | 20,0 | $MgO$ .................. | 21,30 |
| $H_2O$ .................. | 36,9 | $H_2O$ .................. | 21,27 |
| $Na_2O$ .................. | 0,5 | $Fe_2O_3$ .................. | 2,99 |

— On a enregistré les spectres d'absorption infrarouge de ce même produit synthétique et de la sépiolite de référence. Ils sont superposables.

— Ce n'est qu'en examinant le précipité n° 2 au microscope électronique qu'on obtient une preuve suffisante de la présence de sépiolite dans

ce produit synthétique. Il contient deux phases, l'une informe, l'autre fibreuse. Les fibres atteignent une longueur de quelques microns et sont associées en paquets comme dans le cas des sépiolites naturelles (*fig.* 2).

Il a été possible d'obtenir une microdiffraction d'un tel assemblage de fibres (*fig.* 3). Le diagramme permet de mesurer le paramètre selon l'axe des fibres. Il est égal à 5,3 Å et identique à celui de la sépiolite naturelle.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) A. MUMPTON et R. ROY, *Clays and clay minerals* (*Fifth National Conference on clays and clay minerals*, 1956, p. 136).

(2) S. CAILLÈRE et S. HÉNIN, *Vues d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux phylliteux à basse température* (*Colloque international du C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961).

(3) B. SIFFERT et R. WEY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 142.

(4) G. W. BRINDLEY, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 495-500.

(5) S. CAILLÈRE, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 416.

GÉOLOGIE. — *Découverte de la faune à Ludwigella et âge des calcaires à Cancellophycus dans le Jura méridional.* Note (*) de MM. **Raymond Enay**, et **Serge Elmi**, présentée par M. Pierre Pruvost.

C'est à E. Dumortier ([1]) qu'on doit la découverte des calcaires à « fucoïdes » dans le Jura méridional et leur attribution au niveau de l'*Ammonites* (= *Ludwigia*) *murchisonæ* Sow. Cet auteur a contribué aussi à faire admettre l'identité d'âge de cette formation avec les couches de même faciès du Mont d'Or lyonnais. Ce synchronisme est conservé depuis plus d'un siècle par tous les auteurs ultérieurs, en particulier par A. Riche ([2]) et, plus récemment, par M. Pelletier ([3]).

La faune des calcaires à *Cancellophycus* du Mont d'Or lyonnais, figurée par R. Roman et P. Boyer ([4]), établit de façon certaine l'appartenance de ces couches à la zone à *L. murchisonæ*. Révisant le matériel recueilli par A. Riche ([2]) dans la région de Saint-Jean-le-Vieux (Ain), nous avons établi que les exemplaires de « *Harpoceras* (*Ludwigia*) *murchisoni* Sow ». cités par cet auteur sont en réalité des *Ludwigella;* ce genre atteint son maximum de développement dans la zone terminale de l'Aalénien (zone à *Graphoceras concavum*).

Ainsi, nous avons été conduits à reprendre l'étude de la limite Lias-Bajocien dans le Bugey occidental. Deux nouvelles coupes situées près des hameaux du Bévieur (commune de Jujurieux) et de Saint-Jérôme (commune de Boyeux), ont été analysées.

L'*Aalénien* débute par un niveau discontinu de *calcaire argileux gris verdâtre légèrement oolithique;* les blocs, roulés et corrodés, emballés au milieu de marnes grises, ont livré une faune à *Dumortieria* de la base de l'étage.

Au-dessus, on trouve de façon assez constante une barre formée d'un *calcaire oolithique ferrugineux et phosphaté* déjà signalé par A. Riche ([5]).

Au Bévieur, où son épaisseur atteint 1,20 m, il est possible de distinguer plusieurs niveaux. La partie inférieure compacte renferme *Lioceras opalinum* (Rein.), *L. subcostosum* Buck., *L. bifidatum* Buck. Plus haut, *Costileioceras acutum* (Horn) émend. Maubeuge constitue un horizon bien individualisé. Puis, apparaissent *Ludwigia murchisonæ* (Sow.), *L. aff. wilsoni* (Buck.), *Euaptetoceras* cf. *verpillierense* Rom. et Boy., *Plannamatoceras* cf. *planiforme* Buck.

A Saint-Jérôme, l'épaisseur est seulement de 0,70 m. Les deux tiers inférieurs ont livré une riche faune de *Lioceras* [*L. opalinum* (Rein.), *L. plectile* Buck., *L. bifidatum* Buck.] associés au sommet à *Tmetoceras scissum* (Ben.). La partie supérieure du banc contient *Ancolioceras substriatum* Buck., *Ludwigia wilsoni* Buck., *L. rustica* (Buck.) et *Brasilia baylii* (Buck.).

Les calcaires à *Cancellophycus* commencent aussitôt après. Au Bévieur, le banc de base à caractères intermédiaires (= calcaire gréseux à fines

oolithes éparses et *Cancellophycus*) renferme *Ludwigia murchisonæ* (Sow.), *Graphoceras* (*Ludwigella*) cf. *carinata* Buck., *Brasilia baylii* (Buck.), *B.* cf. *falcata* (Qu.). Les calcaires à *Cancellophycus* proprement dits se développent ensuite. A Saint-Jérôme, ils surmontent directement le calcaire oolithique ferrugineux terminé par un niveau remanié à nodules phosphatés et croûtes ferritisées. Ce faciès montre une alternance de bancs calcaires gris, jaunissant à l'air, et de marnes feuilletées, noires, gréseuses et micacées. Au sommet, les niveaux calcaires à débit en miches prédominent et forment un premier ressaut à la base de la barre calcaire bajocienne qui fait suite. La faune est très homogène dès la base : *Graphoceras* (*Ludwigella*) *subrudis* Buck., *G.* (*L.*) cf. *arcitenens* Buck.; en outre : *G.* (*Graphoceras* v. *scriptum* (Buck.) (Le Bévieur) et *G.* (*Ludwigella*) gr. *concavum* (Sow.) (Saint-Jérôme).

Ainsi, l'Aalénien est incomplet à la base; quelques *Dumortieria*, toujours roulées et usées, indiquent la zone à *D. levesquei*, mais nous n'avons trouvé aucun représentant de la zone *Pleydellia aalensis*.

Le banc à oolithes ferrugineuses ne représente pas seulement la zone à *L. opalinum*, ainsi que le pensait A. Riche ([5]). La partie supérieure appartient sans conteste à la zone à *L. murchisonæ*. A Saint-Jérôme, toutes les formes de cette zone sont concentrées au sommet du banc oolithique. Les fossiles roulés, brisés et souvent déformés, la présence de nodules phosphatés et de croûtes ferrugineuses attestent l'existence de phénomènes de remaniements importants qui expliquent la réduction d'épaisseur et la condensation des dépôts oolithiques.

Les calcaires à *Cancellophycus* débutent au Bévieur avec la partie terminale de la zone à *L. murchisonæ* (sous-zone à *Brasilia bradfordensis*). Mais ce nouveau type de sédimentation se développe essentiellement dans la zone à *G. concavum* et occupe ainsi, à la partie supérieure de l'Aalénien, une position plus élevée que celle admise jusqu'ici. Les calcaires à *Cancellophycus* constituent un simple faciès dont la constance au point de vue pétrographique avait conduit E. Dumortier ([6]) à le considérer comme un véritable niveau repère. En fait, ils débutent plus ou moins tôt dans l'Aalénien et traversent obliquement la série stratigraphique, d'Ouest en Est, du Mont d'Or lyonnais au Bugey.

L'assimilation des calcaires à *Cancellophycus* du Jura méridional et du Mont d'Or lyonnais repose uniquement sur l'analogie des caractères pétrographiques. La trop grande importance accordée au lithofaciès a fait que la faune propre de ce niveau dans le Bugey est passée jusqu'ici inaperçue.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) E. DUMORTIER, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (2), 16, 1859, p. 1065.

([2]) A. RICHE, *Ann. Univ. Lyon*, VI, 3, 1893, p. 52-64.

([3]) M. PELLETIER, *Trav. Lab. Géol. Lyon*, nouv. série, 4, 1960, p. 18-22.

([4]) F. ROMAN et P. BOYER, *Trav. Lab. Géol. Lyon*, IV, 2, 1923, 47 p., 9 pl.

([5]) A. RICHE, *Ann. Soc. Linn. Lyon*, 41, 1894, p. 34-46.

([6]) E. DUMORTIER, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (2), 18, 1861, p. 579.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences de Lyon.*)

GÉOLOGIE. — *Age absolu de la dernière granitisation en Terre Adélie.* Note (*) de MM. **Pierre Bellair** et **Léon Delbos**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux déterminations par la méthode rubidium-strontium ont donné respectivement 1 543 et 1 530 millions d'années. Ces dates sont nettement plus anciennes que celles trouvées par les Russes à Mirny pour les granites ultimes par la méthode potassium-argon, par les Belges en Terre de la Reine Maud, et par les Américains en Terre de Victoria.

Deux échantillons provenant, l'un de l'île des Pétrels, l'autre de l'île Hélène dans l'Archipel de Pointe Géologie, récoltés en janvier 1960 par l'un d'entre nous (P. B.), ont été étudiés. La datation a été faite sur les biotites suivant la méthode décrite par M. Bonhomme et Mme J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette ([1]).

L'échantillon n° 1 était un granite à feldspaths roses, filonien, injectant des schistes métamorphiques (gneiss à grenats) plus anciens ([2]). L'échantillon n° 2 était une pegmatite à très gros cristaux, filonienne, dont il n'était pas absolument évident, mais seulement probable, qu'elle était liée au pluton granitique auquel appartenait l'échantillon n° 1. Il n'a pas été fait d'essais sur le matériel ancien traversé par cet épisode granitique, car les conditions ne sont pas favorables dans l'archipel : on est partout au voisinage de la limite du pluton granitique récent, et des contaminations sont à craindre : il serait nécessaire de recueillir du matériel plus à l'Est, vers Port-Martin. Malheureusement les échantillons récoltés en 1950 par G. Heurtebize ([3]) n'ont pu être utilisés.

Les résultats analytiques ci-dessous sont donnés en microgrammes par gramme de biotite. Le strontium 87 normal est désigné par la notation $^{87}$Sr. Le strontium radiogénique est désigné par la notation $^{87*}$Sr. Les attaques successives sont numérotées (1), (2), (3).

*Échantillon n°* 1. — Granite de l'île des Pétrels. D. S. 394. Minéral : biotite :

| | (1). | (2). | (3). |
|---|---|---|---|
| Rb ......... | 610—599 | 646—655 | 628—631 |
| $^{87}$Sr......... | 47—45 | 24—24 | 29—27 |
| $^{87*}$Sr........ | 3,90—3,86 | 4,26—4,25 | 4,10—4,12 |

$$\frac{^{87*}\mathrm{Sr}}{^{87}\mathrm{Sr}} = 64\ \%.$$

*Échantillon n°* 2. — Pegmatite de l'île Hélène. D. S. 395. Minéral : biotite.

| | (1). | (2). |
|---|---|---|
| Rb ................. | 646—661 | 565—581 |
| $^{87}$Sr ................ | 40—41 | 83—83 |
| $^{87*}$Sr................ | 4,21—4,10 | 3,73—3,71 |

$$\frac{^{87*}\mathrm{Sr}}{^{87}\mathrm{Sr}} = 54\ \%.$$

Les âges ont été calculés en utilisant comme valeur de la constante de désintégration : $\lambda = 1{,}47.10^{-11}$ année$^{-1}$.

Les résultats sont les suivants, en millions d'années :

Biotite du granite de l'île des Pétrels ,D. S. 394. 1543 ± M. A.

Biotite de la pegmatite de l'île Hélène, D. S. 395. 1530 ± M. A.

L'erreur indiquée a été calculée à partir des écarts à la moyenne des valeurs de l'âge pour chaque échantillon, en se fixant un intervalle de confiance à 95 %, d'après des tables de Student Fisher.

L'âge obtenu est très ancien si on le compare à ceux avancés plus à l'Ouest par les Russes ([4]) (par la méthode K/A). A la vérité, ces derniers ont trouvé pour le cristallin des dates échelonnées de 400 à $1100.10^6$ années, mais avec trois groupements nets : un vers 420-440, un vers 680-720, un vers 1 000-1 100. Le premier caractérise la région de Mirny, le deuxième celle de Bunger Oasis, le troisième des régions internes du continent.

En terre de la Reine Maud ([5]), les Belges ont trouvé par la méthode Rb/Sr (biotites) $475.10^6$ années, soit un âge ordovicien.

En Terre de Victoria, les auteurs américains ([5]) ont également trouvé un âge voisin de 500 millions d'années.

Cet épisode récent semble donc réparti dans la *bordure* de l'Antarctide orientale du 10$^e$ méridien Est au 165$^e$.

Mais du 100$^e$ au 140$^e$ méridien, on trouve des âges nettement plus anciens, allant jusqu'à 1 500 millions d'années en Terre Adélie. Il semblerait donc qu'au moins un des noyaux du socle précambrien non affectés par des orogénèses ultérieures soit là en bordure du continent présumé. Il sera certainement difficile de repérer sa limite vers l'intérieur du continent.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) M. Bonhomme, Mme J. Philibert, MM. M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

([2]) P. Bellair, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3087 et 3296.

([3]) G. Heurtebize, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2209.

([4]) I. E. Starik, M. F. Ravich, A. Y. Krylow et Y. I. Silin, *Doklady Acad. Sc. U.R.S.S.*, 126, 1959, p. 144.

([5]) Sarah Deutsch, E. E. Piccioto et M. Reinharz, *Nature*, 191, n° 4795, 1961, p. 1286-1287.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Paris et B. R. G. G. M.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Quelques caractéristiques de la dispersion des sifflements radioélectriques.* Note (*) de M. **Atsushi Kimpara**, transmise par M. Jean Coulomb.

On a étudié la variation diurne et la variation saisonnière de la dispersion ainsi que ses relations avec l'activité géomagnétique et l'activité solaire.

Depuis le commencement de l'A. G. I., le 1er juillet 1957, nous avons observé la dispersion (D) des sifflements pendant quatre ans à Toyokawa (coordonnées géomagnétiques : + 24°,5, 203°,5) et à Wakkanai (coordonnées géomagnétiques : + 35°,3, 206°,0), et obtenu les résultats suivants en ce qui concerne la variation diurne de D, sa variation saisonnière, sa dépendance de l'activité géomagnétique et de l'activité solaire.

1. *La variation diurne de* D. — On peut distinguer trois types de moyennes mensuelles de la variation diurne de D, c'est-à-dire le type d'été, du printemps-automne et de l'hiver, et ses caractéristiques varient lentement avec l'activité solaire, de 1957 à 1961. D diminue lentement du coucher du Soleil au lever et après cela elle augmente. La figure 1 donne un exemple de variation en hiver. Cette tendance de la variation de D est très claire en hiver, assez claire au printemps-automne, mais peu en été, et elle devient de moins en moins nette en même temps que l'activité solaire diminue. En moyenne, D pour la période 18-24 h en temps local du Japon (9-15 T. U.) est plus grande que celle pour 0-6 h (15-21 T. U.), et celle pour la période 6-12 h (21-3 T. U.) est intermédiaire.

2. *La variation saisonnière de* D. — Nos observations à Toyokawa indiquent que D présente un minimum en hiver (novembre-décembre, quelquefois octobre ou mars) et un maximum en été (juin-juillet, quelquefois mai ou août), au contraire du résultat de Helliwell (1); à Wakkanai le minimum se produit en hiver et en été et le maximum au printemps et en automne. Par conséquent, il est possible qu'il y existe une dépendance de la latitude.

3. *L'activité géomagnétique et* D. — Outsu (2) a étudié statistiquement la corrélation entre D et les orages géomagnétiques, et il a trouvé que D pour un jour d'orage est plus petite que celle du jour précédant ou suivant. Nous avons examiné les caractéristiques de D individuellement et nous les avons comparées à chaque phase de l'orage géomagnétique. La figure 2 montre un exemple observé à Wakkanai le 4 septembre 1957. D'après les observations à l'Observatoire Géomagnétique de Kakioka l'orage commença à 13,00 T. U. avec un SSC et la composante horizontale (H) augmenta de + 48 γ. A 14,4 T. U. l'orage entra dans la phase principale, et à 18,0 T. U. dans la phase ultime. D diminua lentement du début à la fin.

Le 7 septembre 1957, trois jours après, la variation diurne de D fut très faible, et cela indique le type de variation propre à l'été.

*En résumé*, lorsque l'orage commence avec un SSC ou un SSC*, la tendance de D à décroître du coucher du Soleil au lever est exagérée pendant

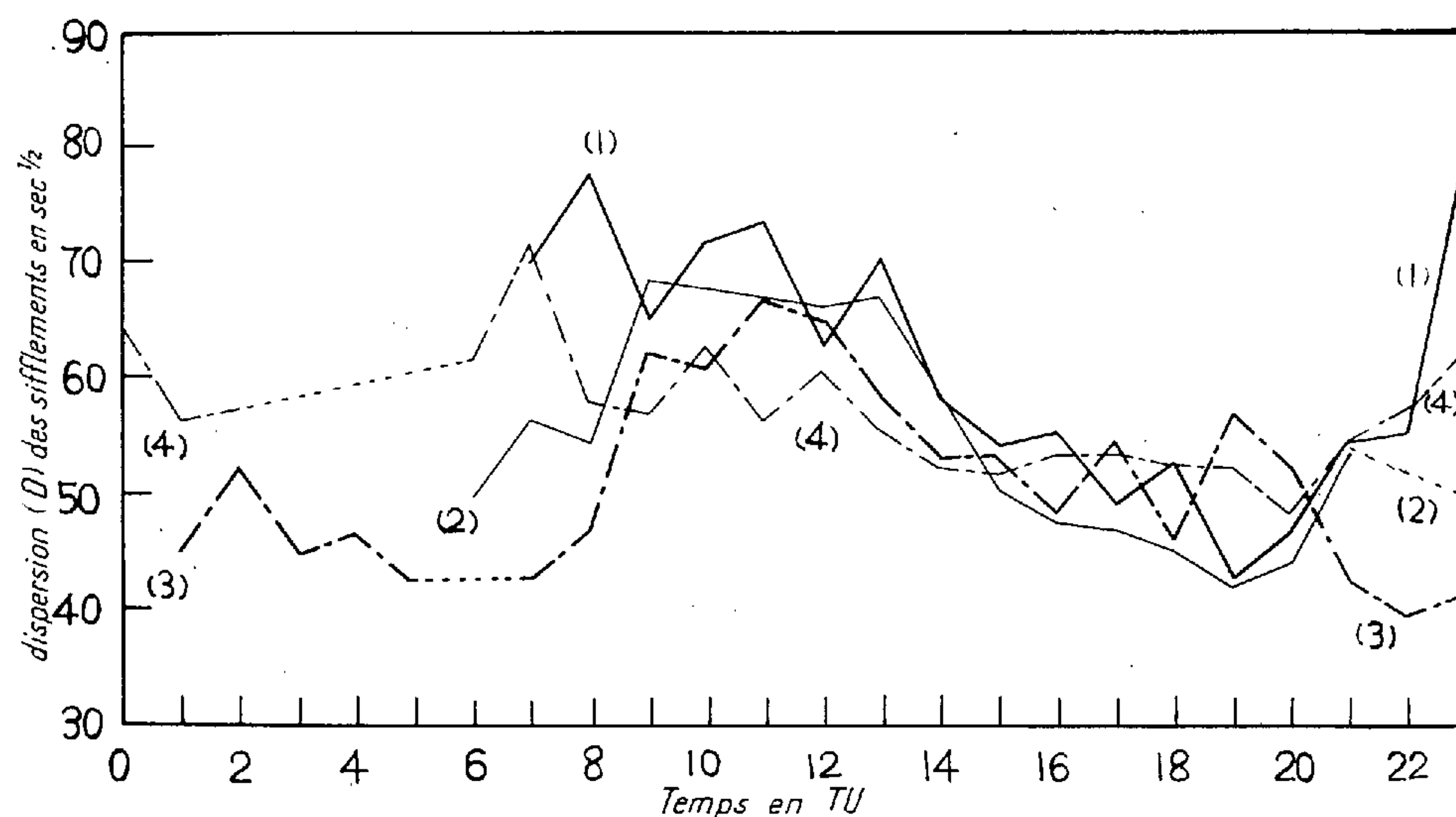



Fig. 1. — Variation diurne de D en hiver : (1) novembre; (2) décembre; (3) janvier et (4) février.

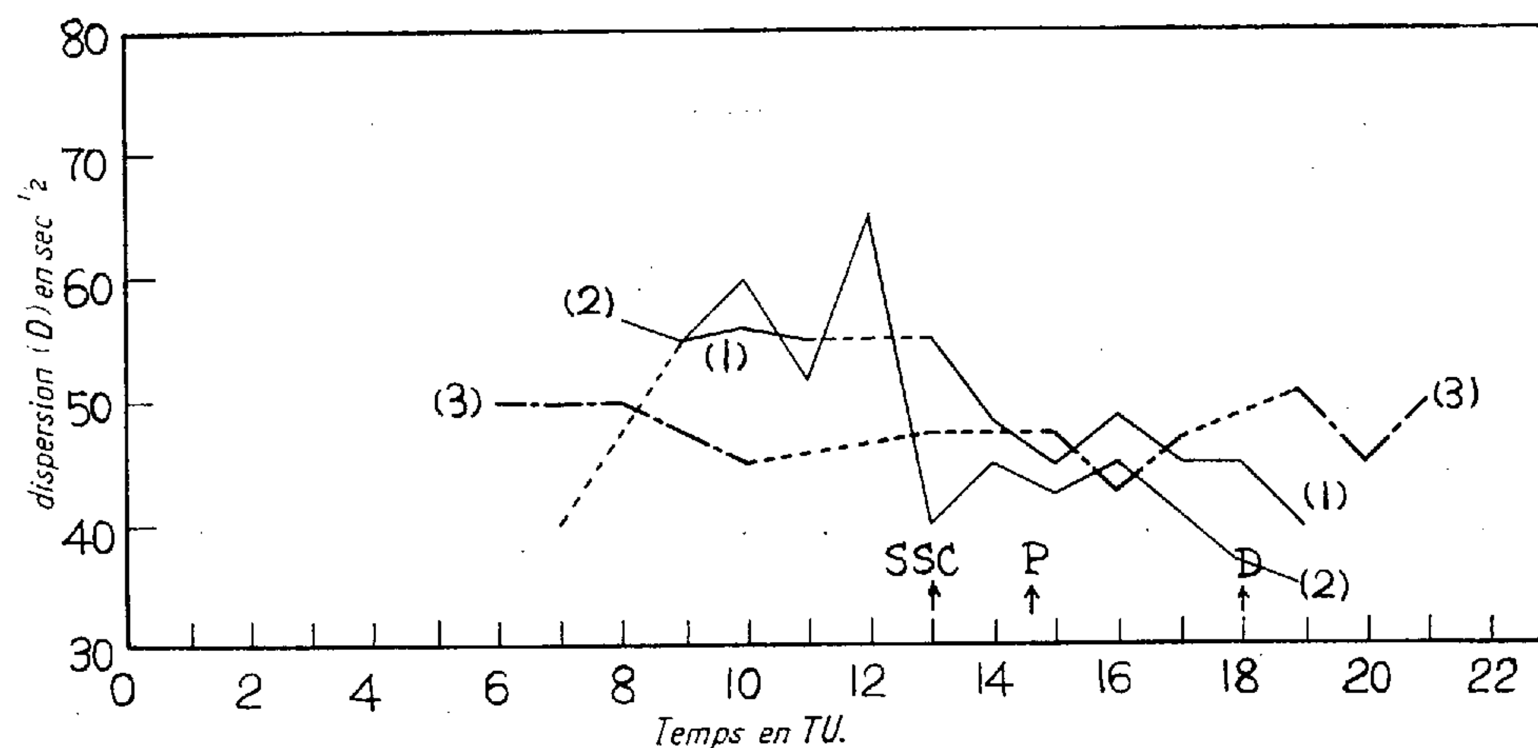



Fig. 2. — Variation diurne de D exagérée par l'orage géomagnétique : (1) 4 septembre; (2) 6 septembre et (3) 7 septembre.

l'orage, en comparaison avec les jours calmes qui précèdent et qui suivent.

4. *L'activité solaire et* D. — Allcock, Morgan ([3]) et Kimpara ([4]), ([5]) ont ailleurs rapporté séparément que D présente une corrélation avec le nombre de taches solaires avec un retard de un ou deux mois. Nous avons pu ici confirmer cette corrélation sur les observations effectuées pendant

quatre ans et nous avons trouvé un coefficient de corrélation de + 63,0 % pour un retard d'un mois comme l'on voit sur le tableau ci-dessous :

| D. | Le coefficient de corrélation entre le nombre de taches solaires et D. |
|---|---|
| Même mois | +55,5 % |
| Un mois après | +63,0 » |
| Deux mois après | +52,0 » |

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) R. A. HELLIWELL, *J. Res. N. B. S.*, 64 D, 1960, p. 642.
(2) J. OUTSU et A. IWAI, *Preprint of Inter. Conf. Cos. Rays Earth Storm*, Kyot, 1961.
(3) G. McK ALLCOCK et M. G. MORGAN, *J. Geophys. Res.*, 63, 1958, p. 573.
(4) A. KIMPARA, *Rep. Iono. Space Res. Japan*, 14, 1960, p. 160.
(5) A. KIMPARA, *Proc. Res. Inst. Atmospherics*, Nagoya University, 7 1960, p. 40.

*(Institut de Recherches sur les Atmosphériques, Université de Nagoya, Toyokawa, Japon.)*

PALÉONTOLOGIE. — *Singularités de l'encéphale de* Lestodon, *Mammifère Edenté géant du Pléistocène d'Amérique du Sud.* Note (*) de M^lle **Colette Dechaseaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

La plupart des Mammifères actuels possèdent, à la surface du cerveau, un système plus ou moins compliqué de fissures. L'étude du développement ontogénique de leur néopallium montre que, les principaux sillons apparaissant suivant un ordre précis, la complexité de la fissuration est acquise progressivement, au cours de la vie fœtale et des premiers mois qui suivent la naissance.

Apparaissent d'abord les rhinales antérieure puis postérieure, scissures qui séparent, sur les hémisphères cérébraux, le territoire à fonction sensitive, motrice et psychique (néopallium), du territoire dont une partie joue un rôle dans l'olfaction (rhinencéphale); ensuite se dessinent la branche antérieure de la suprasylvia, la branche postérieure (postsylvia), puis, dans un ordre quelque peu différent selon les genres, l'ectosylvia, la présylvia, etc. Mais en même temps le néopallium s'accroît; le cerveau se « plie », sa forme devient renflée, parfois globuleuse. Les deux rhinales se rejoignent sous un angle dont la valeur dépend de l'importance de la pliure (flexure télencéphalique), les sillons prennent une forme arquée, une dépression naît au-dessus de l'angle des rhinales (dépression ou fosse sylvienne). Quand la flexure s'accentue encore, un sillon de direction radiaire apparaît en prolongement du sommet de l'angle des rhinales (pseudosylvia). L'accroissement du néopallium se poursuivant, les bords de l'une ou l'autre des circonvolutions qui entourent la pseudosylvia grandissent plus que le reste du néocortex, se rejoignent (complexe sylvien) et recouvrent une partie plus ou moins importante du territoire limité par les rhinales, la suprasylvia et la présylvia (territoire central) : c'est le phénomène de l'operculisation du territoire central.

Parmi les Mammifères disparus, certains avaient un cerveau fissuré, dont la complication atteignait ou même dépassait celle des Mammifères actuels qui appartiennent encore au même groupe. Mais d'autres, qui étaient, en général, de petite taille et qui vivaient à des époques très reculées (Éocène moyen-Oligocène), il y a au moins 25 millions d'années, possédaient des encéphales « primitifs ». Leur néopallium peu développé, aux sillons en petit nombre, rectilignes, à fosse sylvienne absente ou peu marquée, ressemblait, du point de vue de la fissuration, à tel ou tel stade fœtal de Mammifères actuels; toutefois, dans l'état actuel de nos connaissances, aucun ne correspondait exactement au stade caractérisé par une fosse sylvienne bien individualisée avec, comme seuls sillons apparents, ceux limitant le territoire central : les rhinales, la suprasylvia et la présylvia.

Il semble, désormais, qu'un tel stade ait bien été représenté chez les Mammifères disparus, non pas chez de petites formes très anciennes, mais chez de singuliers animaux géants qui vivaient en Amérique du Sud, au Pléistocène, il y a environ un million d'années, et dont les Paresseux actuels dérivent, selon toute vraisemblance. Leur corps était recouvert de longs poils; leurs pieds tordus ne permettaient qu'une démarche extraordinaire-

ment lente et, bien qu'ayant la taille d'un éléphant, ils pouvaient se tenir dressés sur leur arrière-train.

Leurs moulages endocraniens, connus depuis longtemps (1869) furent décrits en soulignant la forte flexure télencéphalique, la complexité de la région sylvienne et l'amplitude du territoire central operculisé.

Un très beau moulage endocranien artificiel, appartenant au Musée d'Histoire naturelle de Buenos-Aires, suggère une autre interprétation. Il ne fait pas de doute que, sur la face latérale de ce cerveau (*fig.*), on observe



Face latérale gauche du moulage endocranien de *Lestodon*. (G × 1/2 environ.)

uniquement les rhinales dessinant un angle obtus, la suprasylvia et, se détachant de la rhinale antérieure, la présylvia [1]. A ces traits, qui sont ceux d'un stade très précoce du développement ontogénique de Mammifères actuels, sont associés des caractères qui, chez les Mammifères euthériens, sont la marque d'un haut degré d'évolution cérébrale : importants hémisphères cérébraux, très renflés, forte flexure télencéphalique. De telle sorte que la morphologie externe de l'encéphale de *Lestodon*, telle qu'elle apparaît sur le moulage endocranien, est paradoxale. C'est là un fait qui accentue l'originalité de ces Mammifères géants.

(*) Séance du 12 février 1962.

[1] Le néopallium des Paresseux, du genre *Bradypus*, est bien proche, par le nombre des sillons, de celui de *Lestodon* (J. ANTHONY, *Mammalia*, XVII, n° 3, 1953).

SCIENCE DU SOL. — *Au sujet des différents états de l'eau dans les matériaux argileux.* Note (*) de MM. **Jean Chaussidon** et **Stéphane Hénin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans un matériau argileux humide l'eau est retenue par des processus physicochimiques variés. On a proposé la distinction entre l'eau capillaire, l'eau hygroscopique, l'eau pelliculaire, etc. La méthode utilisée consiste à soumettre le matériau humide à certaines conditions physicochimiques, à apprécier l'humidité du matériel à l'équilibre et à attribuer, à la fraction d'humidité du sol réagissant à ce mécanisme, un état identique. Cette interprétation conduit à conclure par exemple que la fixation dans les capillaires correspond aux faibles énergies de rétention, que les phénomènes osmotiques fixent l'eau plus énergiquement, etc.

D'ailleurs, de telles distinctions n'auraient pas en elles-mêmes un grand intérêt si l'on ne considérait que le point de vue énergétique. Par contre, si l'on considère le comportement de l'eau vis-à-vis d'autres phénomènes, tels que par exemple sa circulation, le mécanisme de rétention prend une importance considérable puisqu'il va déterminer le processus de déplacement du liquide.

Pour interpréter les résultats de ces mesures à l'aide du concept d' « états de l'eau dans le sol », nous utiliserons pour un même matériau les relations $\psi = f(h)$ où $\psi$ est le potentiel de l'eau retenue par le sol et $h$ l'humidité correspondante. En fait, pour les divers mécanismes physicochimiques considérés le calcul doit conduire à apprécier la dimension des espaces dans lesquels l'eau se trouve retenue ce qui permet de déduire l'importance relative des différents « états de l'eau » dans les échantillons considérés. Nous avons envisagé la rétention par les mécanismes capillaires et par les mécanismes osmotiques.

Dans le premier cas, la hauteur d'escension capillaire L est reliée à la valeur $d$ par la formule $L = 2\,T \cos \alpha/\rho g\, d$ où T est la tension superficielle, $\alpha$ l'angle de raccordement sol/eau que nous prendrons égal à 0 dans un but de simplification, et où $d$ représente, soit le rayon d'un capillaire cylindrique, soit la distance séparant deux plaques parallèles dont les surfaces peuvent être considérées comme très grandes par rapport à $d$. Ce dernier cas est particulièrement intéressant à considérer, puisqu'on sait que les cristallites d'argile ont la forme de plaquettes et que, d'autre part, on peut calculer la concentration en ions entre deux surfaces parallèles.

Si l'on prend le cas d'une terre renfermant 20 % d'une argile de type illite, ayant une surface de 100 m²/g, une capacité d'échange de l'ordre de 50 mc pour 100 g, sa teneur en eau pour une succion de 1 atm est d'environ 30 % de la terre sèche.

Le calcul par la formule de l'ascension capillaire montre que la valeur $d$

est sensiblement de 1,5 μ, soit encore 15 000 Å. Si l'on imaginait cette quantité d'eau répartie sous forme d'une couche continue sur la surface des plaquettes d'argile, on obtiendrait 150 Å, soit $d = 300$ Å. On est ainsi conduit à imaginer que les plaquettes sont beaucoup plus rapprochées les unes des autres que ne le prévoit la distribution moyenne de l'eau et qu'il existe au contraire quelques grands vides ayant les dimensions prévues par l'application des formules de la capillarité. Cette conclusion est logique puisque les phénomènes capillaires ne jouent que s'il y a formation de ménisques, c'est-à-dire une discontinuité dans la phase liquide. Rien ne s'opposerait en fait à ce que les plaquettes d'argile soient au contact, leurs bords étant immergés donc sans ménisque, si un autre mécanisme physico-chimique ne les maintenait séparées à une certaine distance. C'est la pression osmotique due à la distribution des cations échangeables qui va déterminer cet écartement. Le calcul a été effectué, toujours pour une pression égale à 1 atm.

Pour une valeur donnée de la concentration en électrolyte $n$ de la solution, les formules explicitant la pression osmotique ([1]), ([2]) et la densité de charge superficielle permettent de calculer le potentiel de surface et le potentiel au point situé à la mi-distance entre deux plans consécutifs, $d/2$. Connaissant ces deux valeurs, il est possible de calculer un terme H $d$ où H joue le rôle du paramètre « épaisseur de l'atmosphère ionique » dans la théorie de Debye et Hückel, et donc d'en tirer $d$, distance séparant deux plaques.

Les calculs donnent $d = 100$ Å pour $n = 5$ me/l, et $d = 80$ Å pour $n = 10$ me/l.

Ainsi quelles que soient les hypothèses choisies, l'épaisseur de la lame liquide séparant les plaquettes et en équilibre avec la succion de 1 atm varie des deux tiers à la moitié de la couche moyenne continue, c'est-à-dire 300 Å, calculés précédemment, et constitue environ 1/200[e] de la distance $d$ correspondant au phénomène capillaire. On aurait ainsi de 1/3 à 1/2 de l'eau distribuée dans des pores ayant une taille supérieure à 80 ou 100 Å.

Il faut alors imaginer qu'à mesure que la terre se dessèche les plaquettes se rapprochent les unes des autres et se vident dans les pores où se manifestent les contraintes capillaires. Malgré les approximations utilisées dans ces calculs, la différence des ordres de grandeur est telle qu'il est impossible d'échapper à cette conclusion.

Il serait évidemment très utile de pouvoir effectuer ces évaluations pour toute la série des humidités. Malheureusement, l'application des formules déduites de la loi Gouy n'est plus possible. On peut néanmoins fixer un point du côté des très faibles humidités en nous référant aux données de Mering ([3]) qui intéressent un cas un peu différent du nôtre, celui d'une montmorillonite. Cet auteur suivant à l'aide des rayons X l'écartement des feuillets élémentaires de ce minéral en fonction de l'humidité, en équilibre avec une tension de vapeur donnée, constate que pour une montmorillonite sodique il se constitue une couche d'eau continue pour une distance entre

les feuillets de l'ordre de 7,6 Å. L'humidité relative de l'atmosphère en équilibre qui est alors de 90 % correspond à une valeur de 100 Å environ en considérant une condensation capillaire. Il s'agit évidemment de conditions un peu limites pour appliquer une formule ou intervient une tension superficielle, mais il n'en reste pas moins que le phénomène capillaire suppose des distances plus grandes que les mécanismes de rétention de l'eau qui ne sont d'ailleurs pas précisés dans ce dernier cas. Toutefois, la coexistence des deux formes d'eau reste certaine, car Mering par des mesures très précises a pu montrer que dans ces conditions, environ la moitié de l'eau absorbée n'était pas logée entre les feuillets du minéral argileux, mais probablement dans les intervalles existant dans les plans où se trouvaient alignés les cristallites successifs d'argile, ces études ayant été conduites sur des agrégats orientés. Il faut évidemment attribuer à des forces particulières l'attraction de l'eau dans ces sites privilégiés où l'effet des cations est beaucoup moins marqué qu'entre les feuillets : on est ainsi amené à les attribuer à des actions capillaires.

*En conclusion*, dans les matériaux argileux l'eau se distribue, soit entre les cristallites, soit dans les pores sous l'influence des forces osmotiques et des forces capillaires, ces dernières correspondant pour les mêmes énergies de rétention à des espaces plus grands que les phénomènes osmotiques.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) H. R. KRUYT, *Colloïd Science*, I, Elsevier, Amsterdam, 1952, 389 pages.

(2) E. J. W. VERWEY et J. TH. G. OVERBEEK, *Theory of the stability of lyophobic colloïds*, Elsevier, Amsterdam, 1948, 205 pages.

(3) J. MERING, *Trans. Faraday Soc.*, 42 B, 1946, p. 205-219.

(*Station Centrale d'Agronomie, C. N. R. A., Versailles et Institut National Agronomique, Paris.*)

BOTANIQUE. — *Structure et fonctionnement du point végétatif* d'Anagallis arvensis *L. ssp.* phœnicea *Scop. en jours courts.* Note (*) de M^me **Jeanne Brulfert**, présentée par M. Raoul Combes.

Le fonctionnement du point végétatif du Mouron rouge, en jours courts, c'est-à-dire à l'état strictement végétatif, comporte une activité rythmée de l'anneau initial, dans les trois assises superficielles, se déplaçant de 90°C dans le plan transversal, à chaque plastochrone.

On sait que le Mouron rouge, *Anagallis arvensis*, ssp. *phœnicea*, présente de remarquables phénomènes de transformation réciproque du bourgeon floral en tige feuillée, sous l'effet du photopériodisme (1). Pour l'étude de ce phénomène, il est bon de préciser le fonctionnement du point végétatif de cette plante (de jours longs absolus) qui demeure indéfiniment végétative en journées courtes de 8 ou 9 h d'éclairement.

Les plantes, dont il s'agit ici, ont été prélevées et fixées dans ces conditions de jours courts. Pour l'observation de la zonation du point végétatif, a été employée la coloration à l'hématoxyline ferrique de Heidenain.

Le Mouron rouge possède des feuilles opposées décussées. Les coupes les plus intéressantes sont celles qui passent dans le plan axial des deux plus jeunes ébauches foliaires et celles qui passent dans le plan axial perpendiculaire.

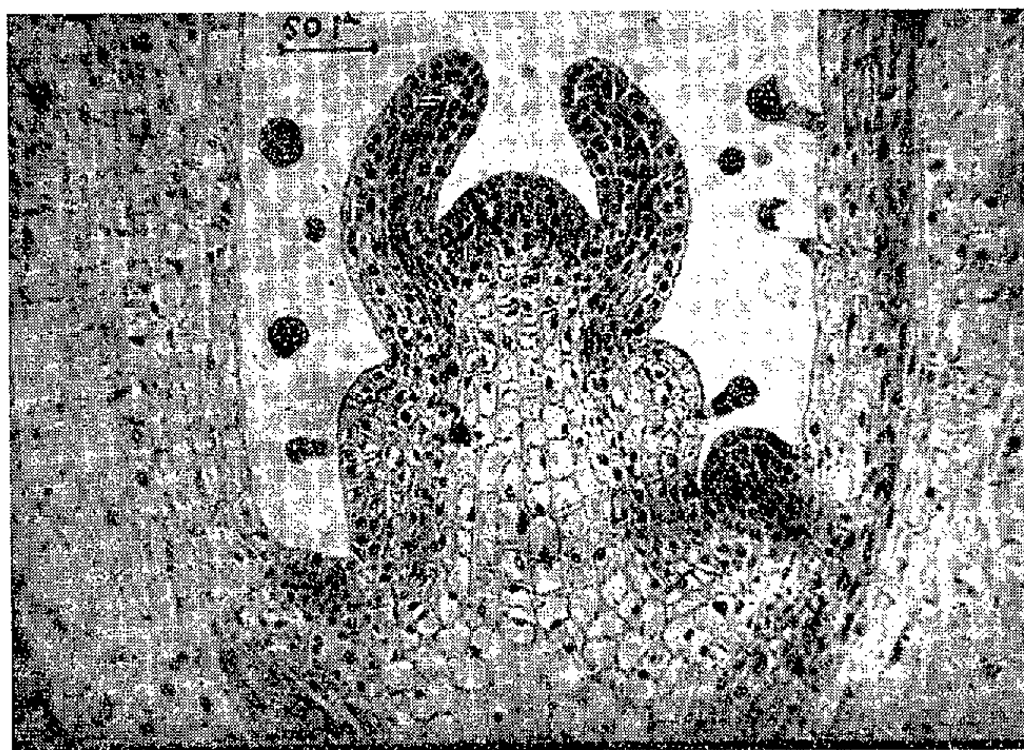



Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un apex végétatif. où les deux plus jeunes ébauches foliaires sont visibles.

Les figures 1 et 2 montrent une coupe passant par le plan des dernières ébauches foliaires. On peut observer un apex légèrement arrondi. Trois assises de cellules régulièrement disposées, et où l'on n'observe que des divisions anticlines, peuvent être assimilées à la « tunica ». Les flancs de

ces assises tunicales, constituant ce que l'école de Plantefol appelle l'anneau initial, sont le siège de la surrection des ébauches foliaires. Dans les figures 1 et 2 l'anneau initial est dans sa phase de restauration caractérisée par la présence de cellules nombreuses et étroites, issues d'une multiplication intense consécutive à la naissance des feuilles visibles sur la même figure.

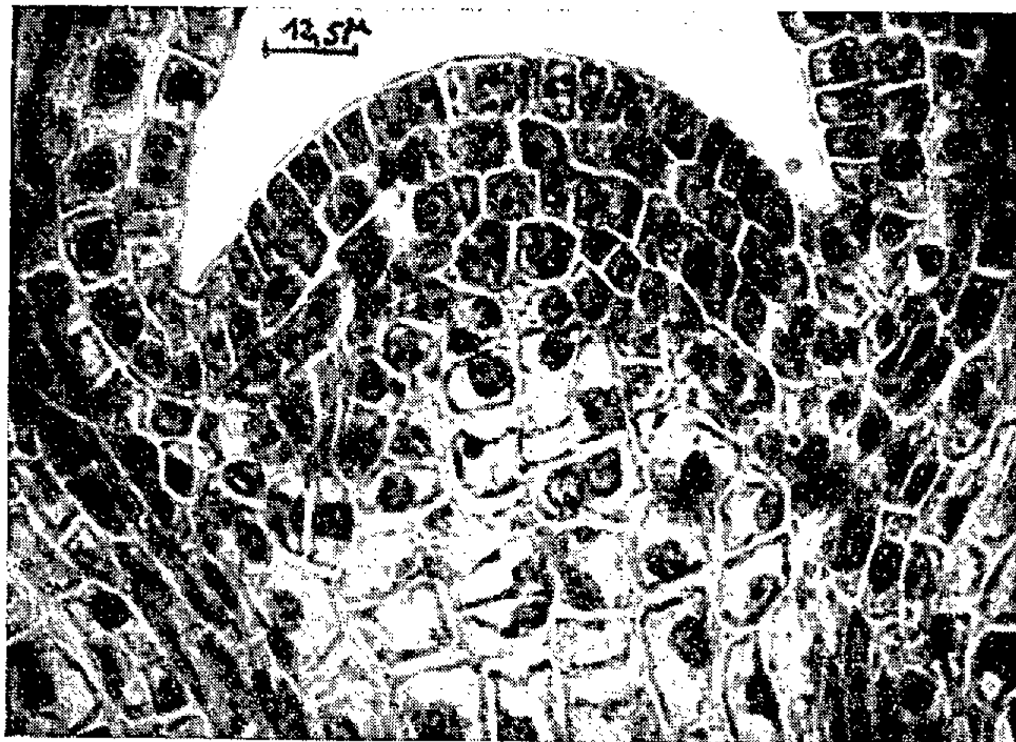


Fig. 2. — Détail de la figure précédente.
On peut observer les trois assises tunicales,
l'anneau initial dans sa phase de restauration et le méristème médullaire.

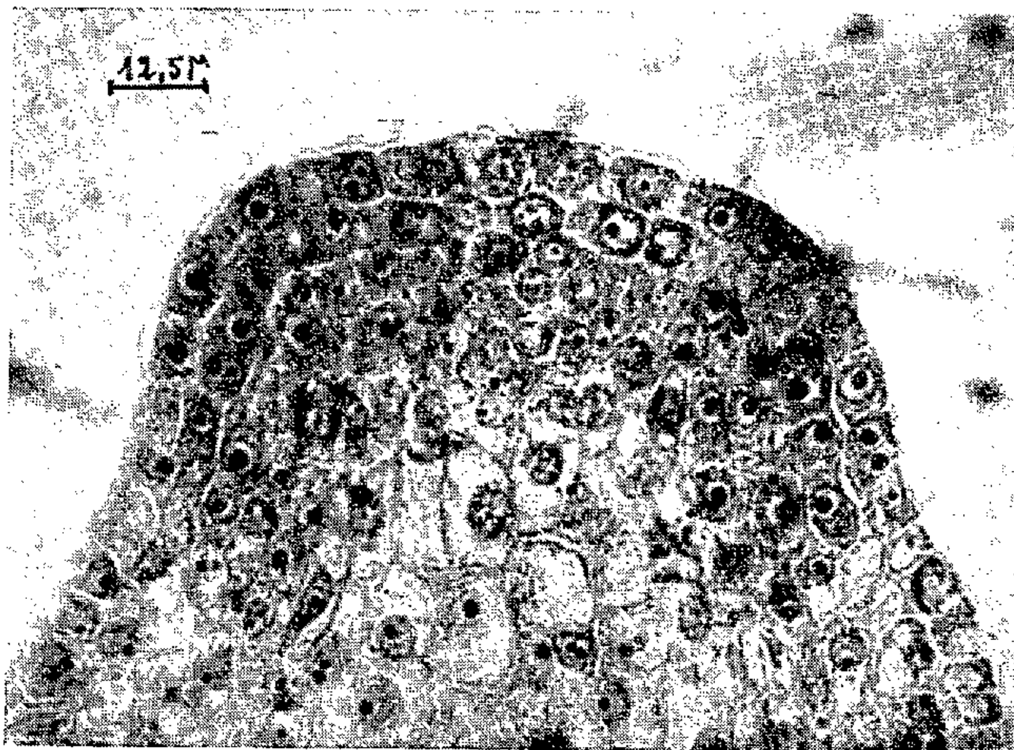


Fig. 3. — Apex avant son entrée en activité, l'anneau initial étant bien marqué.

Dans la partie axiale de la coupe, un îlot de cellules moins différenciées, constitue le méristème médullaire, donnant naissance à des cellules disposées en file dans l'axe de la plante.

La figure 3 (provenant d'une coupe dans le plan perpendiculaire à la précédente) permet d'observer l'anneau initial entrant dans sa phase

d'activité. Bien qu'aucune division n'ait encore eu lieu, les cellules qui vont devenir actives sont remarquables par leur état méristématique très prononcé : dédifférenciation intense, noyaux et nucléoles volumineux.

La première manifestation de la surrection d'un initium foliaire est la présence d'une division péricline dans la troisième assise tunicale, division dont on voit la trace matérialisée sur la figure 4 par la présence de la cloison séparant les deux cellules filles. Déjà les bourrelets foliaires apparaissent à la suite d'une intensification des division anticlines dans les deux assises superficielles de la tunica. L'apex possède alors sa largeur maximale dans ce plan.

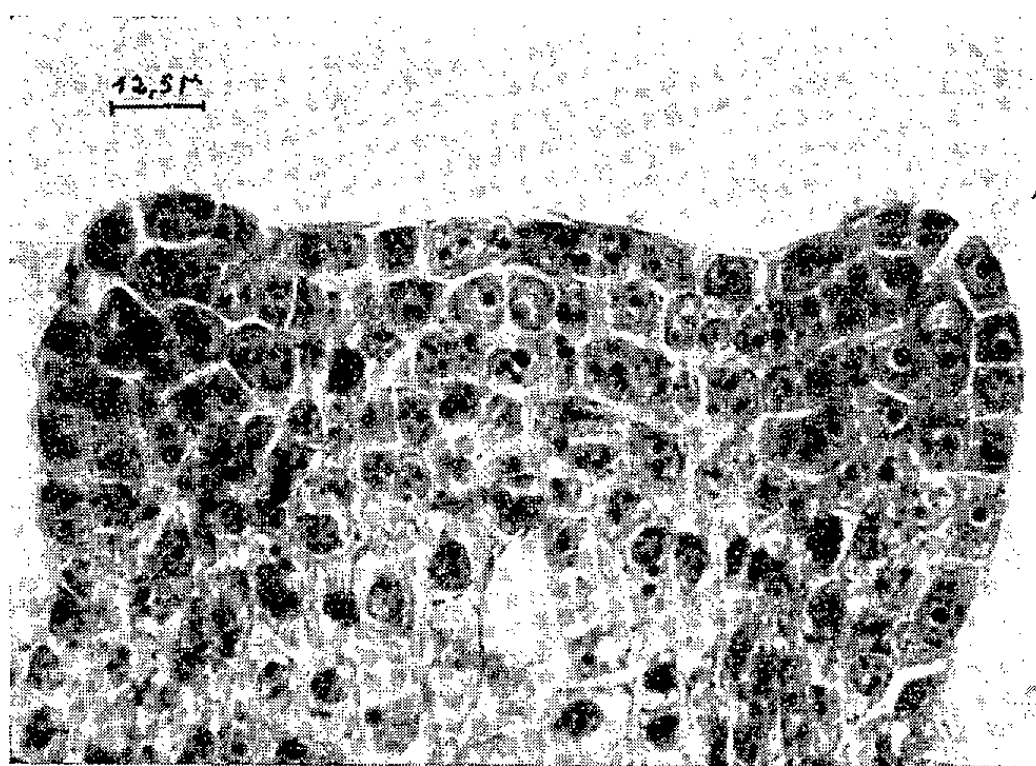



Fig. 4. — Fonctionnement de l'anneau initial : apparition des bourrelets foliaires à la suite d'une division péricline dans la troisième assise tunicale. (Épaisseur des coupes : 5 μ.)

Ainsi, l'anneau initial, du fait de la disposition opposée décussée des feuilles, a une activité rythmée, se déplaçant de 90° dans le plan tranversal, après chaque phase de surrection foliaire.

On notera que le plastochrone, temps séparant l'apparition d'une paire de feuilles de la suivante, est, à 20-25°C, de 6 jours en journées courtes de 9 h d'éclairement, tandis qu'il est de 4 jours en éclairement continu.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) J. Brulfert et P. Chouard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 179; J. Brulfert, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 517.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise à fleur en jour continu et changement du type de réaction photopériodique en fonction de la qualité et du niveau de l'éclairement chez le* Pharbitis nil *Choisy*. Note (*) de

MM. **Claude-Charles Mathon** et **Maurice Stroun**, présentée par M. Roger Heim.

**Dans les conditions expérimentales décrites, la souche du *Pharbitis nil* Choisy, considérée par différents auteurs comme étant une plante de jour court, se comporte comme telle en lumière verte, mais manifeste, en lumière blanche, les caractéristiques de l'ambiphotopériodisme. Dans le cadre de ses réactions ambiphotopériodiques, la modification du niveau de l'éclairement entraîne une permutation relative des optimums.**

Le *Pharbitis nil* Choisy (= *Ipomæa hederacea* Jacq. = *I. nil* Roth.), Convolvulacée tropicale américaine, est considérée comme étant une plante de jour court typique ([1]). L'étude des réactions photopériodiques d'une souche utilisée par S. Nakayama, et due à l'obligeance de H. A. Borthwick, est entreprise sous deux niveaux d'éclairement en lumière blanche produite par des tubes fluorescents « Philips », du type « lumière du jour de luxe ».

Les éclairements énergétiques sont de l'ordre de 4 000 à 7 000 ergs/s.cm$^2$ et de 1 000 à 3 000 ergs/s.cm$^2$ au niveau des plantes.

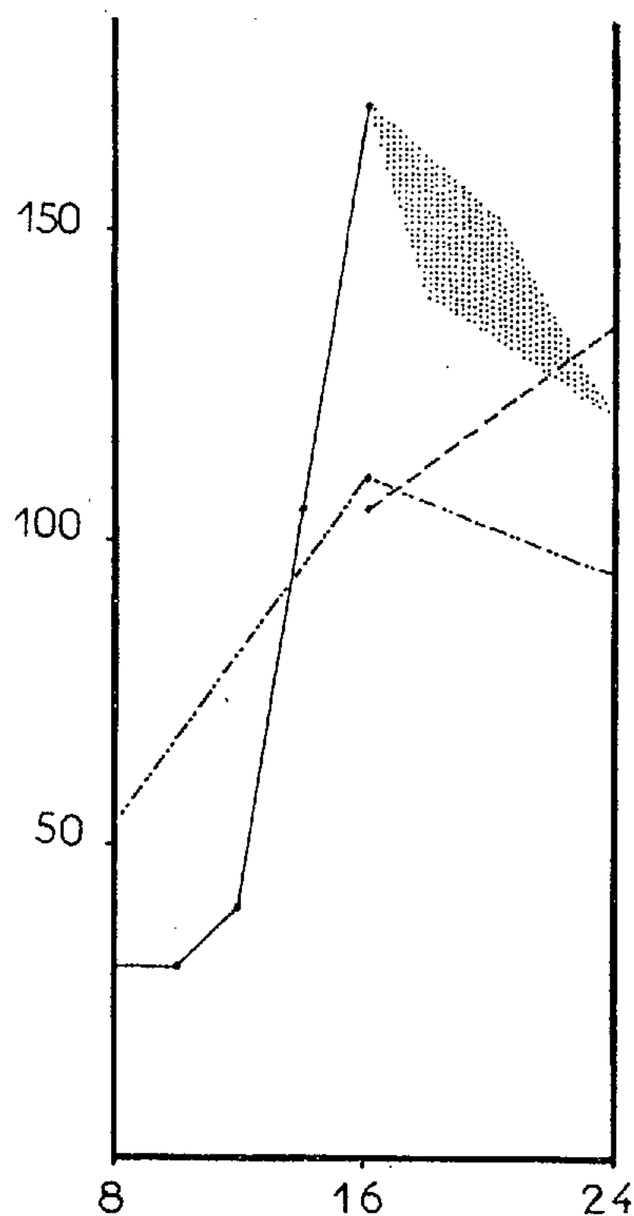
L'étude est également entreprise en lumière verte produite par des tubes fluorescents « Philips 17 ». L'éclairement énergétique est de l'ordre de 1 000 à 3 000 ergs/s.cm$^2$ au niveau des plantes. L'efficacité photosynthétique (éprouvée par le comptage des bulles d'oxygène que dégagent des rameaux d'*Elodea*), en lumière verte, n'est pas significativement différente de l'efficacité photosynthétique en lumière blanche, pour ce même niveau énergétique.

La température varie de 20 à 28°, de la même manière, dans chaque case expérimentale.

*Résultats sous éclairement énergétique relativement élevé.* — Pour un niveau d'éclairement de 4 000 à 7 000 ergs/s. cm$^2$, en lumière blanche, les processus de mise à fleur s'accomplissent rapidement en photopériodes quotidiennes de 8, 10, 12 h, plus lentement en 14 h. Puis, la floraison se produit en jour continu et n'intervient que plus tardivement en photopériode quotidienne de 16 h (*voir* graphique).

Ainsi, pour ce niveau d'éclairement relativement élevé, la souche considérée du *Pharbitis nil* Choisy paraît tout d'abord se comporter comme une plante de jour court, mais fleurit ensuite en jour continu sans avoir précédemment fleuri sous les photopériodes quotidiennes intermédiaires (16, 18, 20 h) et manifeste donc les caractéristiques de l'ambiphotopériodisme.

Le tronçon de courbe (en grisé sur le graphique), assez irrégulier, des floraisons en photopériodes quotidiennes de 24, 20, 18 h, semble correspondre à un autre système que le tronçon de courbe, sensiblement droit et de sens inverse, des floraisons en photopériodes quotidiennes de 12, 14, 16 h. Ce fait suggère que le déterminisme de la mise à fleur ne procède pas des mêmes processus en jour continu et en jour court, et que la floraison, pour les photopériodes quotidiennes intermédiaires, pourrait résulter de processus superposés à la fois synergiques et contradictoires.




Sur l'axe des abscisses : durée de la photopériode quotidienne en heures; sur l'axe des ordonnées : nombre de jours s'écoulant entre le semis et la floraison. La courbe en trait plein et la partie grisée du graphique correspondent aux floraisons en blanc de relativement fort éclairement; la courbe en tireté-deux points aux floraisons en blanc de relativement faible éclairement; la courbe en tireté aux floraisons en vert de relativement faible éclairement.

*Résultats sous éclairement énergétique relativement faible en lumière blanche.* — Pour un niveau énergétique de 1 000 à 3 000 ergs/s.cm², en lumière blanche, le développement est plus rapide en photopériode quotidienne de 8 h, puis la mise à fleur a lieu plus tard en jour continu, et enfin en photopériode quotidienne intermédiaire (16 h).

Ainsi, pour ce niveau d'éclairement relativement faible, la souche considérée du *Pharbitis nil* Choisy présente également, en lumière blanche, les réactions de type ambiphotopériodique.

La floraison est plus rapide, en jour continu, en faible qu'en forte intensité, et inversement, en jour court, plus rapide en forte qu'en faible intensité. En photopériode quotidienne intermédiaire (16 h), la floraison est plus rapide en faible qu'en forte intensité. Ainsi, chez la souche considérée du *Pharbitis nil* Choisy, une modification du niveau d'éclairement entraîne une variation de sens inverse des optimums (permutation relative des optimums). Son ambiphotopériodisme se rapproche donc de celui du *Setaria verticillata* Beauv. ([2]) : en effet, chez cette espèce, une modification du niveau de l'éclairement entraîne une permutation absolue des optimums ([3]).

*Résultats sous éclairement énergétique relativement faible en lumière verte.* — Pour le même niveau d'éclairement en lumière verte (1 000 à 3 000 ergs/s.cm$^2$) et une efficacité photosynthétique non significativement différente, la plante périt en photopériode quotidienne de 8 h et fleurit en 16 h (sensiblement à la même époque qu'en blanc) avant de fleurir en jour continu (plus tardivement qu'en blanc).

Ainsi, pour un niveau d'éclairement relativement faible, la souche considérée du *Pharbitis nil* Choisy se comporte en lumière verte comme une plante de jour court préférante, tandis qu'en lumière blanche elle se comporte comme une espèce ambiphotopériodique.

Des plantes de jour court absolues comme le *Perilla*, le *Salvia occidentalis* manifestent en lumière verte des réactions de plantes de jour court préférantes ([4]), ([5]), ([6]), ([7]). Le Millet blanc, plante de jour court préférante en lumière blanche ou rouge, devient photopériodiquement indifférente en lumière bleue, et de jour court absolue en lumière verte ([8]). Un changement de la qualité de l'éclairement peut donc entraîner une modification des réactions photopériodiques. Cette indication est confirmée par le *Pharbitis nil* Choisy que différents auteurs ([1]) s'accordent à considérer comme étant une plante de jour court absolue typique, mais qui se comporte comme une plante de jour court préférante, dans nos conditions expérimentales, en lumière verte, tandis qu'elle y manifeste, en lumière blanche, les caractéristiques de l'ambiphotopériodisme.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) S. Imamura et A. Takimoto, *Bot. Mag. Tokyo*, 69, 1956, p. 353-358 et 819; S. Nakayama, *Ecol. Rev.*, 14, 1958, p. 4,325-326.

([2]) C.-C. Mathon et M. Stroun, *Proc. 3rd Intern. Congr. Photobiology*, Copenhague-Amsterdam, 1960-1961, p. 381.

([3]) C.-C. Mathon, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2102.

([4]) S. J. Wellensiek, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 1960, p. 607.

([5]) C.-C. Mathon et M. Stroun, *C. R. Soc. biol.*, 155, 1961, p. 1387-1388.

([6]) J. Gaillochet, C.-C. Mathon et F. Grossin, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 1961 (sous presse).

([7]) C.-C. Mathon, *C. R. Soc. biol.*, 1961 (sous presse).

([8]) M. Stroun, J. F. Schopfer et F. Chodat, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 106, 1959, p. 309-321.

*(Faculté des Sciences de l'Université de Poitiers et Institut botanique de l'Université de Genève.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Coleus blumei *Benth.* « *Golden Bedder* », *plante-test pour la mesure de l'eau du sol au point de flétrissement.* Note (*) de M. **Aloys Duperrex**, présentée par M. Raoul Combes.

Cette plante, dont le flétrissement est facile à observer, a l'avantage de permettre des mesures directes dans tous les types de terre.

L'évaluation de l'eau contenue dans les sols, au point de flétrissement, par essorage, congélation, conductibilité ou au moyen de tensiomètres, d'après les méthodes de Richards, Colman, Bouyoucos et Mc Cool, Bouyoucos et Mick, permet d'établir des constantes qu'il est important de contrôler directement avec des plantes-tests.

Veihmeyer et Hendrickson proposent l'utilisation du tournesol (*Helianthus annuus* « *nanus* » ) et Breazeale la tomate. Ces plantes sont cultivées à partir de semences en évitant toute évaporation du sol.

Tant qu'on s'occupe de déterminer le point de flétrissement des sols agricoles, le tournesol est convenable, comme la tomate d'ailleurs. Dès qu'il s'agit d'étudier les terres naturelles spéciales, celles de l'horticulture notamment, on se heurte à une difficulté insurmontable : le tournesol ne supporte pas l'acidité élevée des tourbes et des couvertures de forêts dont le pH oscille entre 3 et 4,5. De plus, tournesol et tomate se prêtent mal à la culture hivernale en serre, de sorte qu'il faut disposer d'une puissante lumière d'appoint ou, sinon, renoncer aux mesures d'hiver. La balsamine (*Impatiens balsamina*), susceptible de pousser dans toute une série de terres, a un flétrissement trop difficile à suivre.

Ces raisons nous ont conduit à rechercher une plante-test d'un maniement plus souple et nous pensons résoudre le problème en utilisant une variété de Coleus. En mettant en œuvre des boutures (*fig.* 1) on apporte, de surcroît, à la méthode, un supplément de sécurité puisqu'on travaille avec un clone.

*Plante-test proposée* : Coleus blumei *Benth.* « *Golden Bedder* ». — Cette plante-test a les avantages suivants :

1° Les feuilles bien étagées sont sensibles au flétrissement et se fanent graduellement à partir de l'étage inférieur. Le point de flétrissement s'observe donc avec facilité et précision.

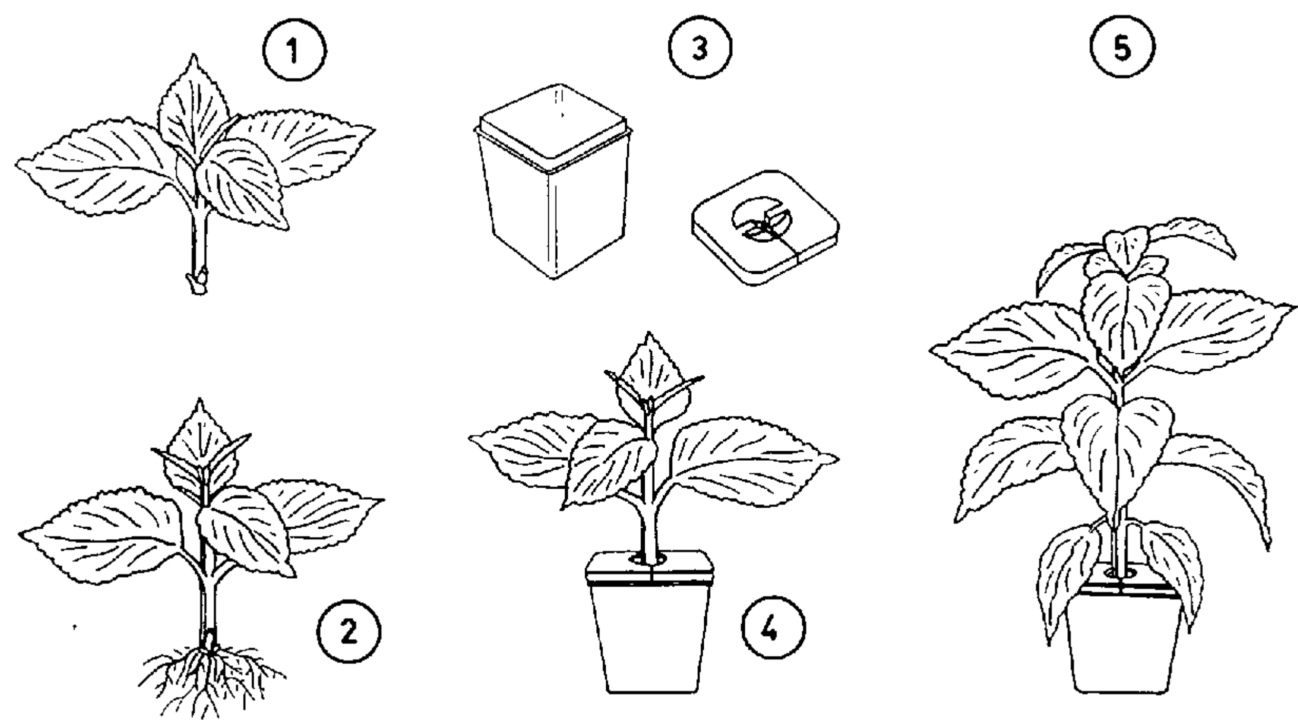
2° Les feuilles flétries reprennent sans peine leur turgescence normale, même après une assez longue période de flétrissement, lorsqu'elles sont à nouveau placées en atmosphère humide.

3° La plante se multiplie aisément par bouturage, d'où la régularité des essais. Il faut attendre 20 jours à 18° pour avoir une plante prête à

être utilisée et attendre encore 20 jours pour faire la mesure du point de flétrissement (*fig.* 2 et 5).

4° La variété *Golden Bedder* croît normalement dans la faible lumière de l'hiver. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir recours à des éclairages d'appoint.

5° Ce Coleus *s'accommode de toutes les terres, humifères ou non, calcaires ou non, d'un pH de* 3,5 *à* 8,5.




*Coleus blumei* « Golden Bedder ».

1. 1er jour : préparation d'une bouture.
2. 20e jour : bouture enracinée.
3. Récipient en plastique, d'une contenance de 150 ml, avec couvercle perforé et fendu sur le côté pour l'introduction de la plante.
4. Plante mise en place.
5. 40e jour : mesure du point de flétrissement.

*Eau du sol au point de flétrissement* (*calculée sur la terre sèche à* 105°) *déterminée à l'aide de trois plantes-tests.*

| Terres. | *Coleus* (nouvelle). | *Impatiens* (nouvelle). | *Helianthus* (classique). |
|---|---|---|---|
| Terre franche.................... | 20 % | 19 % | 19 % |
| Mélange horticole............... | 26 | 24 | 26 |
| Terreau de feuilles.............. | 64 | 66 | 65 |
| Mélange standard de tourbes...... | 88 | 90 | 92 |
| Terre de bruyère................ | 22 | 29 | – |
| Tourbe de Hollande............. | 108 | 115 | – |

Aux erreurs expérimentales près et dans le cadre de nos essais, ces trois plantes conduisent à des résultats voisins, ce qui montrerait que le point de flétrissement, en dépit de son nom, dépend du sol et non du végétal. En revanche, dans les terres acides l'*Helianthus* ne peut pas servir de test.

(*) Séance du 12 février 1962.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Existence de deux rythmes endogènes de zonations chez* Leptosphæria michotii (*West.*) *Sacc.* Note (*) de MM. **Stephan Jerebzoff** et **Louis Lacoste**, transmise par M. Henri Gaussen.

*Leptosphæria michotii*, à 24°C, sur extrait de carotte ne présente pas de rythme à l'obscurité; sous l'action de photocycles journaliers il forme une zonation par jour; à la suite d'un seul éclairement de 12 h il manifeste un rythme endogène de 24 h, amorti en 2 jours. Sur glucose gélosé, à l'obscurité, un rythme endogène persistant, à période de 3 jours, apparaît.

Poursuivant l'étude du fonctionnement de rythmes endogènes de longue durée, l'un de nous a pu provoquer, chez plusieurs champignons, différents types de rythmes internes de zonations, notamment par modification du milieu nutritif ([2]). Les résultats exposés ici ont trait aux premières données recueillies sur un nouvel organisme, *Leptosphæria michotii* (West.) Sacc.

La souche utilisée provient d'un asque isolé, comme l'a fait Webster ([3]), à partir d'un périthèce prélevé sur *Dactylis glomerata* L. Cultivée sur divers milieux naturels et synthétiques, elle présente des périthèces et des pycnides du type *Coniothyrium* ([4]).

Le champignon forme, sous certaines conditions, des zonations. Ces zonations sont constituées principalement par une augmentation de la quantité de pycnides et une accumulation du pigment vert brun propre à l'organisme.

Dans les expériences, les milieux nutritifs contenaient par litre, soit l'extrait aqueux de 50 g de carottes, soit 5 g de glucose, additionnés de 20 g de gélose et étaient stérilisés à 110°C pendant 20 mn.

Les cultures, maintenues pendant 21 jours à 24 (± 0,5)°C, étaient soumises à l'une des trois conditions ci-après : obscurité continue (I); photopériodes journalières de 12 h, de 500 lx (II); enfin, obscurité interrompue par un seul éclairement de 12 h de même valeur, appliqué 8 jours après l'ensemencement (III).

Voici les faits établis au cours d'une expérience type :

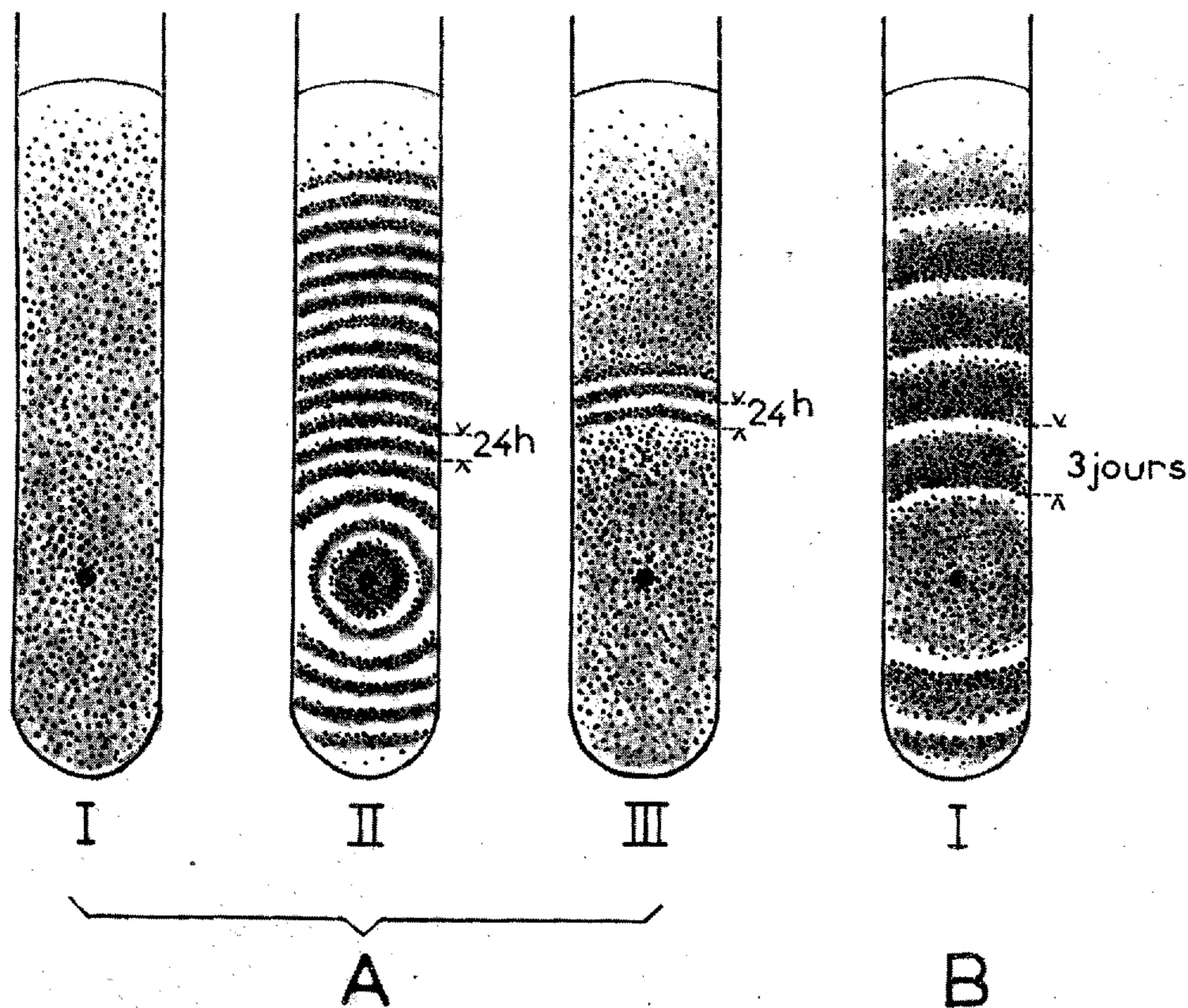
— *Sur extrait de carotte gélosé*, les cultures ne sont pas zonées à l'obscurité (*fig.* A, I). Trois jours après l'ensemencement et en régime de photopériodes journalières, des zonations apparaissent, à raison d'une par 24 h; elles mettent deux jours environ pour devenir bien apparentes. On en dénombre ainsi 15 à la fin de l'expérimentation (*fig.* A, II). Enfin, un seul éclairement provoque la sortie de trois zonations, d'importance décroissante, sous un rythme qui oscille, selon les répétitions, entre 20 et 24 h (*fig.* A, III).

— *Sur glucose gélosé* et à l'obscurité continue, *L. michotii* forme des zonations 4 jours après le repiquage, sous un rythme de 3 jours environ;

on en compte 5 après 21 jours de culture (*fig.* B, I). Il ne sera pas fait ici mention des réactions complexes du champignon cultivé sur glucose gélosé et recevant divers éclairements.

Des expériences ci-dessus on peut conclure que :

1° La souche isolée de *L. michotii* forme une zonation par jour lorsqu'elle se développe sur milieu naturel; elle manifeste un rythme endogène rapidement amorti à la suite d'un seul éclairement. Ces faits sont à rapprocher de ceux déjà obtenus avec *Monilia fructicola* (1);




Réactions de *Leptosphæria michotii* en fonction de la composition du milieu et des conditions d'éclairement. A : sur extrait de carotte + gélose;
B : sur glucose + gélose.
A l'obscurité continue (I) : en photopériodes journalières de 12 h (II);
à l'obscurité interrompue par une seule photopériode de 12 h au 8e jour (III).

2° Cultivé uniquement sur eau glucosée et gélosée et sous des conditions physiques externes uniformes, *Leptosphæria* montre un rythme endogène persistant, à période de 3 jours. Ce rythme offre d'ores et déjà des points communs avec celui d'*Alternaria tenuis* poussant sur extrait de malt (2).

*L. michotii* apparaît donc comme un organisme qui présente deux types très différents de rythmes endogènes de longue durée : l'un se manifestant, à la suite d'une excitation physique, l'autre en présence de glucose sous des conditions physiques externes uniformes.

L'existence de deux rythmes endogènes est un caractère très remarquable de ce champignon.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 976.
(2) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 163.
(3) S. Jerebzoff, *Thèse Doct. Sciences*, Toulouse, juin 1961.
(4) L. Lacoste, Résultats non publiés.
(5) J. Webster, *Trans. Brit. Mycol. Soc.*, 38, 1955, p. 347-365.

(*Faculté des Sciences de Toulouse : Laboratoire de Phytohormones du C. N. R. S., 145, avenue de Muret* et *Laboratoire de Cryptogamie-Pathologie, allées Jules-Guesde.*)

PHYSICOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude analytique de l'essence de lavande.* Note (*) de M. **Louis Peyron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours d'études sur la sélection des lavandes, nous avons constaté que les limites définies vers 1945 pour les rapports *i/v* et *i/j* des pouvoirs rotatoires de ces essences, en fonction de la longueur d'onde (raies indigo, jaune, verte du visible), doivent être considérées comme approximatives. Des écarts particulièrement importants ont été trouvés pour certaines essences de lavandes vraies.

Afin de différencier avec plus de certitude au point de vue analytique les essences de lavande et de lavandin, Y. R. Naves (6) proposa en 1941 de mesurer leur dispersion rotatoire. Ces mesures furent effectuées par cet auteur pour la première fois aux Établissements A. Chiris vers 1935.

En 1943 P. Gilly et G. Igolen (3), puis en 1944 G. Igolen (4), précisèrent ces déterminations, en les faisant porter sur un nombre très important d'échantillons d'essences d'origine certaine. Y. R. Naves en 1945, en 1946, ainsi qu'en 1958 confirma la validité de cette méthode (7), (8), (9).

Les composés optiquement actifs ont des pouvoirs rotatoires qui varient avec la longueur d'onde (dispersion rotatoire optique). Les premières mesures effectuées dans le visible (jaune, vert, indigo) ont permis de calculer les rapports *i/j* et *i/v* des pouvoirs rotatoires pour ces trois longueurs d'onde, et de les utiliser à l'identification des essences de lavande et de lavandin. Voici les limites admises en 1944 par G. Igolen (4) pour ces rapports :

| | $\frac{i}{j}$. | $\frac{i}{v}$. |
|---|---|---|
| Essences de lavande......... | 1,85 à 2,20 | 1,65 à 1,92 |
| » lavandin........ | 1,04 à 1,75 | 0,97 à 1,50 |

Au cours des études de sélection des plants de lavandes poursuivies depuis plus de vingt ans dans les domaines des Établissements A. Chiris, plusieurs centaines d'essences ont été soigneusement examinées au triple point de vue olfactif, analytique et agricole [G. Igolen et L. Benezet (5), R. Arnaud (1)]. Certains plants observés ont été propagés en grand, par voie asexuée.

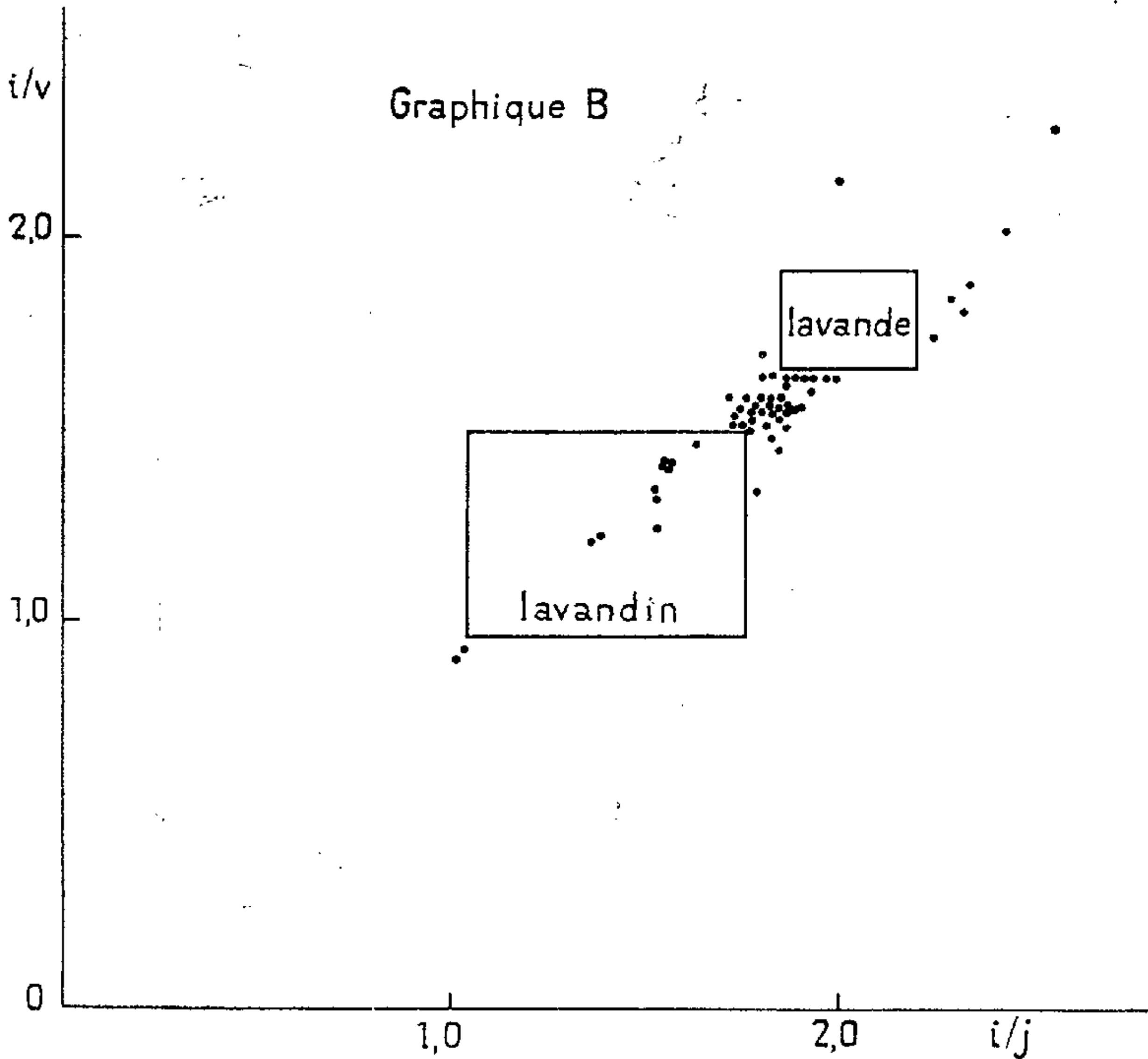
Au cours de ces travaux de sélection, certaines essences obtenues à partir de plants originaux étudiés pendant plusieurs années, possédaient des rapports de dispersion variables d'une année à l'autre pour une variété bien définie, et même souvent, des rapports se situant hors des limites précédemment admises. Nous avons observé les rapports minimaux suivants pour :

$$\frac{i}{v} = 0,90, \qquad \frac{i}{j} = 1,05.$$

A titre d'exemples, nous donnons dans le tableau A, les constantes de deux essences de lavande (types 180 et 749). De même dans le graphique B, nous avons tracé les limites anciennement admises des rapports de dispersion, et inscrit une trentaine de nombres situés hors de ces limites. Ces nombres ont été obtenus sur des huiles essentielles de lavande véritable, possédant par ailleurs des constantes analytiques normales.

TABLEAU A.

| Type. | $\frac{i}{v}$. | $\frac{i}{j}$. | $d_{20}^{20}$. | $[\alpha]_D^{20}$. | $n_D^{20}$. | Esters % en acétate de linalyle. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 180. *Plantation* 1949 : | | | | | | |
| Récolte 1951........ | 1,80 | 2,10 | 0,888 | —5°6 | 1,4630 | 48,50 |
| » 1952........ | 1,59 | 1,81 | 0,892 | —5,5 | 1,4635 | 49,00 |
| *Plantation* 1950 : | | | | | | |
| Récolte 1951........ | 1,21 | 1,37 | 0,893 | —4,25 | 1,4652 | 48,00 |
| » 1952........ | 1,76 | 2,65 | 0,886 | —5 | 1,4628 | 47,6 |
| 749. *Plantation* 1950 : | | | | | | |
| Récolte 1951........ | 1,36 | 1,52 | 0,893 | —7,4 | 1,4622 | 47,8 |
| » 1952........ | 1,75 | 2,04 | 0,890 | —9 | 1,4601 | 48,3 |




Les différences importantes de dispersion rotatoire observées entre essences d'origines diverses, sont évidemment liées à la nature des constituants normalement présents dans la plante, ou formés accessoirement lors de l'obtention de l'huile essentielle. La sélection de la lavande amenant souvent une modification de ses caractéristiques morphologiques, provoque aussi une modification de la nature et des proportions des constituants

odorants. L'état de la végétation, l'époque de la coupe et les durées de l'hydrodistillation (vitesses de distillation différentes des divers constituants), jouent un rôle certain. Par ailleurs des racémisations peuvent se produire dans certaines conditions expérimentales.

Les courbes de dispersion rotatoire des principaux constituants des essences de lavande, lavandin et aspic, ne sont que peu décrites. Les mesures effectuées dans le visible correspondent à des courbes simples, positives ou négatives, et les rapports de dispersion $i/j$ et $i/\varphi$ sont en général inférieurs à 2. Le camphre droit, qui possède une courbe positive avec rapports supérieurs à 2 et un effet Cotton fortement positif, joue un rôle important comme l'avait déjà fait remarquer Y. R. Naves en 1941 et en 1958 ([6]), ([9]), Mais selon L. Crabalona ([2]) « certaines essences de lavande (Matheronne, etc.) renferment 20 à 50 fois plus de camphre que les essences de lavande vraie ».

D'autre part, la présence prédominante d'un constituant ne suffit pas à expliquer les différences notables que nous avons constatées. L'influence de ce constituant est liée à la présence ou à l'absence d'autres composés optiquement très actifs.

En première approximation, il ne semble pas exister de liaison évidente entre les rapports de dispersion, les caractéristiques olfactives et les constantes physicochimiques habituellement utilisées dans l'analyse des essences de lavande. Une étude établissant les relations entre la composition chimique et les dispersions rotatoires est à poursuivre, en particulier dans l'ultraviolet, zone où les pouvoirs rotatoires subissent des modifications très importantes et caractéristiques des constituants présents.

*En conclusion*, si la détermination des rapports de dispersion du pouvoir rotatoire des essences de lavande en fonction de certaines longueurs d'onde est intéressante dans des études de sélection, elle doit être utilisée avec prudence et esprit critique dans une analyse commerciale, car certaines essences de lavande vraie possèdent des rapports s'écartant assez fortement de ceux précédemment décrits.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) R. Arnaud, *La France et ses Parfums*, 1, n° 2, 1958, p. 17-22.
(2) J. Crabalona et M. Gilli, *Nouvelles de Grasse*, (Charabot), 2, novembre 1958.
(3) P. Gilly et G. Igolen, *Ann. Chim. anal.*, 25, 1943, p. 130-131.
(4) G. Igolen, *Thèse* n° 14, Faculté des Sciences, Marseille, 1944.
(5) G. Igolen et L. Benezet, *La France et ses Parfums*, 1, n° 2, 1958, p. 5-16.
(6) Y. R. Naves et B. Angla, *Ann. Chim. anal.*, 23, 1941, p. 229.
(7) Y. R. Naves et B. Angla, *Ann. Chim. anal.*, 27, 1945, p. 168.
(8) Y. R. Naves, *Perf. Record*, 37, 1946, p. 195.
(9) Y. R. Naves, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2163.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Présence dans différentes huiles végétales d'une substance donnant le spectre de fluorescence du benzo-3.4 pyrène.* Note (*) de MM. **Louis Jung** et **Pierre Morand**, présentée par M. Marcel Delépine.

De nombreux échantillons de diverses huiles végétales ont été chromatographiés sur colonne d'alumine. Certaines fractions chromatographiques présentent un spectre de fluorescence identique à celui du benzo-3.4 pyrène. Cette étude a surtout porté sur les huiles d'olive et d'arachide.

Poursuivant nos recherches sur la fluorescence des huiles [1], nous nous sommes proposé d'étudier plus particulièrement le spectre de fluorescence des fractions obtenues après chromatographie sur colonne d'alumine en utilisant l'éther de pétrole, É 45-65° comme éluant. L'huile végétale, après dissolution dans son volume d'éther de pétrole est adsorbée sur une colonne d'alumine. On procède à une élution par l'éther de pétrole, É 45-65°. Les fractions chromatographiques obtenues sont formées de glycérides contenant une substance douée d'une fluorescence intense apparaissant par excitation au moyen d'une lampe à vapeur de mercure. Lorsque les quantités de cette substance fluorescente sont relativement faibles, on procède à un enrichissement des fractions glycéridiques par des passages répétés sur colonnes d'alumine. Un dernier enrichissement par chromatographie sur papier d'après la méthode de Tarbell [2] précède l'enregistrement spectrophotométrique : chaque piste de migration de 5 cm est séparée de l'autre par une échancrure de 1 cm, l'étalement étant linéaire à la base. Une deuxième chromatographie sur papier nous a permis de constater l'identité des Rf par rapport au benzo-3.4 pyrène de référence.

Ces déterminations ont été faites, pour l'huile d'olive, sur de nombreux échantillons provenant de différentes régions du bassin méditerranéen. Tous les échantillons d'huile d'olive vierge que nous avons analysés, obtenus par pression à froid ou par centrifugation sans élévation de température, sont beaucoup plus riches en benzo-3.4 pyrène que les huiles d'olive extraites par des solvants à partir des tourteaux. Les industries utilisant des pressions successives de gâteaux, fournissent des échantillons à teneur en benzo-3.4 pyrène de doses décroissantes. Le raffinage des huiles d'olive détruit la presque totalité du benzo-3.4 pyrène encore existant avant le traitement. La teneur moyenne pour une huile d'olive vierge de première pression à froid est de 30 μg °/₀₀.

D'autres facteurs peuvent intervenir; pour une huile provenant d'une même région et du même moulin :

| | | | Quantité trouvée (μg °/₀₀). |
|---|---|---|---|
| Huile d'olive | | issue de fruits cueillis sur arbre | 26 |
| » | » | issue de fruits véreux ramassés par terre | 18 |
| » | » | 4 jours « remontée » | 12 |
| » | » | 25 jours « remontée » | 10 |

La plupart des échantillons d'huile d'arachide étudiés ont trois origines industrielles : huile de première pression, huile de deuxième pression et huile d'extraction. Les fractions chromatographiques de ces trois sortes d'échantillons présentent le spectre de fluorescence du benzo-3.4 pyrène. Les quantités trouvées dépendent de l'état de conservation de la graine avant la pression; elle diminue fortement pour les graines altérées. Pour les graines de bonne conservation, la dose moyenne est de l'ordre de 15 $\mu g$ $^0/_{00}$ et est constante pour les trois origines industrielles.

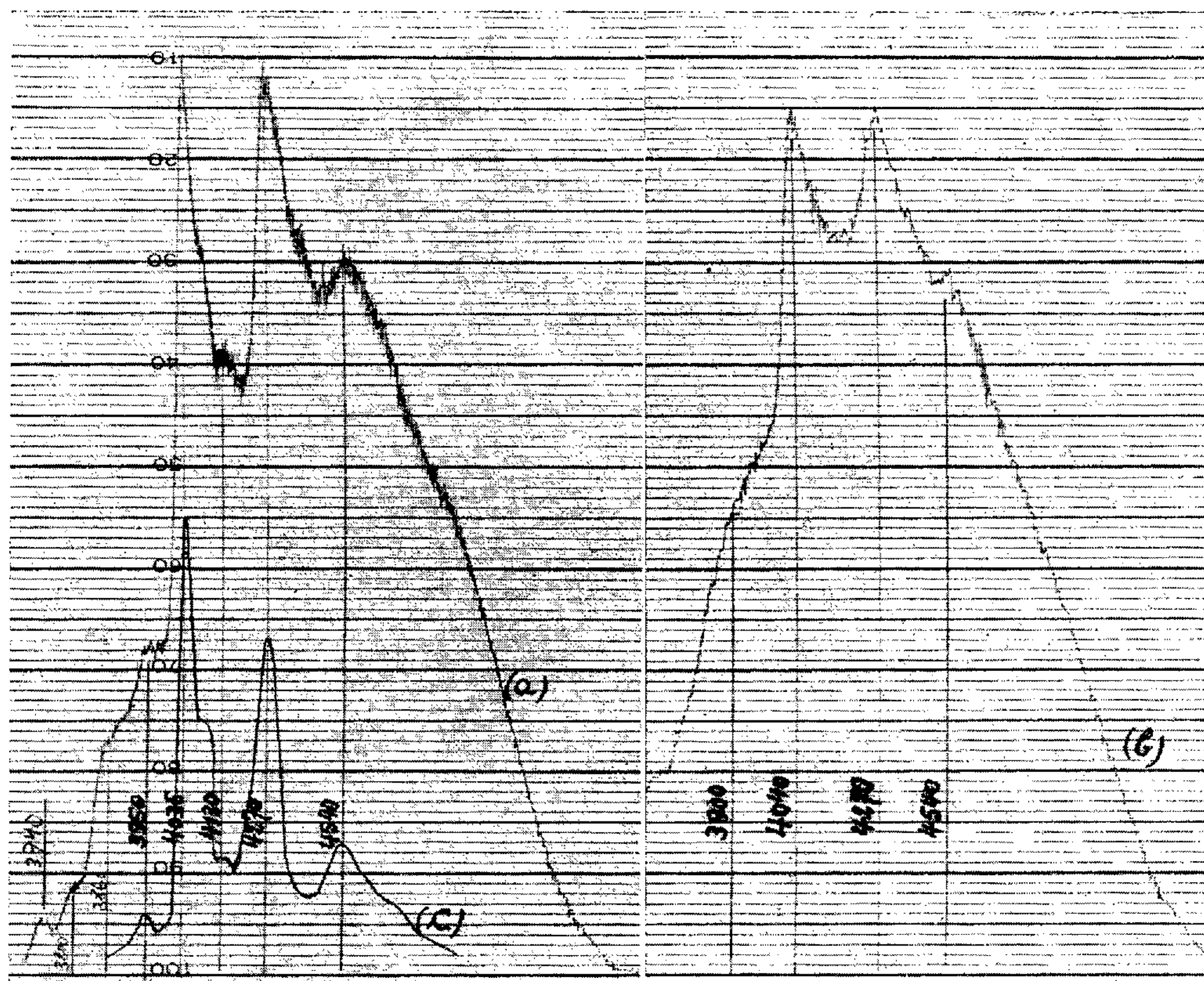



Fig. 1. Fig. 2.

(*a*) Spectre d'huile d'olive vierge après une seule chromatographie sur colonne d'alumine.
(*b*) Spectre d'huile d'arachide après une seule chromatographie sur colonne d'alumine.
(*c*) Spectre de benzo-3.4 pyrène de référence.

Nous avons également étudié quelques échantillons d'huile de maïs, de tournesol, de pépins de raisin et nous avons pu obtenir les spectrogrammes du benzo-3.4 pyrène, après quelques chromatographies d'enrichissement.

Par contre, les spectres de fluorescence, même après enrichissement chromatographique des fractions éther de pétrole de l'huile de coprah et de l'huile de palmiste, ne nous permettent pas de conclure actuellement à du benzo-3.4 pyrène.

Il semble donc que ce composé donnant le spectre du benzo-3.4 pyrène existe normalement dans le fruit ou la graine oléagineuse.

Son effet d'inhibiteur d'autoxydation sur des acides gras insaturés, comme l'acide linoléique et l'acide linolénique, a été démontré (3), (4). Ce benzo-3.4 pyrène existant dans les huiles végétales n'aurait-il pas un rôle de stabilisateur ? On peut remarquer, en effet, que ce composé existe surtout dans les huiles contenant des acides gras insaturés en fortes proportions. Sa réputation de composé cancérigène ne semble pas inquiétante, vu les faibles quantités ingérées par l'organisme et sa destruction relativement rapide (3), (4).

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) L. Jung et P. Morand, Société des Experts chimistes de France, Réunion de Marseille, novembre 1961.

(2) D. S. Tarbell, E. G. Brooker, A. Vanterpool, W. Conway, C. J. Claus et T. J. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 767.

(3) G. C. Mueller et H. P. Rusch, *Cancer Research*, 5, 1945, p. 401-404.

(4) G. C. Mueller et H. P. Rusch, *Cancer Research*, 5, 1945, p. 480-484.

(*Laboratoire de Biologie de la IIIe Région maritime, Toulon.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Variations saisonnières de certaines teneurs en oxalates. Comparaison avec l'acide ascorbique.* Note de Mme **Lucienne Bézanger-Beauquesne**, Mme **Claude Deromme** et Mlle **Francine Cattelot**, présentée par M. René Souèges.

L'examen périodique des feuilles de plusieurs plantes riches en acide ascorbique et en oxalates traduit, pour ces deux principes, des évolutions parallèles. Il n'y a toutefois aucune proportionnalité entre eux, même pour des individus différents d'une même espèce.

Les oxalates des végétaux sont généralement dosés à l'état d'oxalate de calcium. Désirant éviter une purification préalable par l'éther (1) ou la défécation phosphotungstique (2), nécessaires en cas de titrage final manganimétrique, nous avons préféré le mode pondéral où l'oxalate impur est transformé en chaux par calcination. La méthode de Duquénois et Hurth (3), (4), appliquée par ces auteurs à la détermination d'un indice d'oxalates des drogues, a donc été adaptée aux plantes fraîches et simplifiée à certains égards, après étude systématique.

30 g de matériel végétal sont broyés au broyeur-mélangeur. 20 g de pulpe, rebroyés au mortier avec du sable pur, sont mis en contact avec 150 ml d'acide chlorhydrique à 10 % en poids, dans une fiole bouchée émeri. On laisse macérer 24 h, en agitant de temps à autre. On filtre, prélève 100 ml, porte à l'ébullition, ajoute de l'ammoniaque jusqu'à brunissement (2 à 3 ml), puis 50 ml d'une solution tampon de chlorure de calcium (2). Après un repos de 24 h on centrifuge, lave le précipité avec 100 ml d'eau distillée en le recueillant sur un creuset filtrant type Northon. Essoré à la trompe et calciné dans le creuset, il laisse un résidu plus ou moins blanc.

Dans ces conditions, si l'on désigne par $p$ le poids de chaux obtenu (en milligrammes), le poids P de l'oxalate de calcium (en milligrammes) correspondant à 100 g d'échantillon frais peut s'écrire :

$$P = 17,15p.$$

Ce procédé, qui n'a pas la rigueur de certains dosages, renseigne d'une façon très suffisante sur la teneur des plantes en oxalates et permet d'intéressantes comparaisons.

Un parallélisme ayant été pressenti entre les teneurs en acide ascorbique et en oxalates (5), il nous a semblé utile de donner à ce sujet des précisions quantitatives. Sur des feuilles où les deux principes se révèlent abondants (Polygonacées, Rhamnacées, Plaqueminier), les variations saisonnières ont été observées chaque mois, celles des oxalates par la technique précédente, celles de l'acide ascorbique par notre méthode de photoréduction à la thionine sulfurique (6). On constate un accroissement progressif des deux principes dès le début de la végétation, un maximum très souvent estival, puis une diminution plus ou moins rapide à l'automne. Le maximum,

relativement bien localisé pour l'oxalate, ne doit être exprimé pour l'acide ascorbique que par une zone de résultats, les nombres pouvant varier sensiblement suivant l'emplacement et la taille des feuilles. Voici, exprimées en milligrammes pour 100 g d'organe frais, les quantités d'acide ascorbique et d'oxalates ou d'acide oxalique (en oxalate de calcium) :

| | Début de la végétation (printemps). | | Maximum. | |
|---|---|---|---|---|
| Feuilles examinées. | Acide ascorbique. | Acide oxalique. | Acide ascorbique. | Acide oxalique. |
| *Rumex :* | | | | |
| *R. Patientia* | 25 | 858 | 70-110 | 2 845 (juin) |
| | 19 | 748 | 100-140 | 3 126 » |
| | 19 | 686 | 100-130 | 3 873 (août) |
| *R. scutatus* | 25 | 1 206 | 80-100 | 2 305 (juin) |
| | 44 | 713 | 80-100 | 2 482 (août) |
| *R. Acetosa* | 6 | 983 | 60-100 | 2 229 » |
| | 25 | 681 | 60-80 | 3 584 » |
| *R. sanguineus* | 5 | 1 271 | 110-120 | 1 566 » |
| *Poligonum :* | | | | |
| *P. lapathifolium* | 12 | 498 | 100-120 | 2 483 (juin) |
| *P. sakhalinense* | 12 | 617 | 180-200 | 3 471 (oct.) |
| *P. cuspidatum* | 19 | 514 | 90-120 | 4 162 » |
| *Rheum :* | | | | |
| *R. officinale* | 31 | 135 | 130-150 | 2 439 (sept.) |
| | 12 | 667 | 80-120 | 3 080 » |
| *R. palmatum* | 25 | 306 | 200-250 | 1 427 » |
| *R. compactum* | 12 | 284 | 110-200 | 2 809 » |
| *R. undulatum* | 12 | 863 | 130-190 | 1 130 » |
| *Rhamnus :* | | | | |
| *R. Frangula* | 50 | 75 | 450 (oct.) | 763 (oct.) |
| *R. cathartica* | 50 | Traces | 450 » | 1 061 (sept.) |
| *Diospyros Lotus* | 94 | 754 | 1 400 (sept.) | 1 607 (oct.) |

D'autre part, des dosages ont été effectués à la même date (vers le 20 août) sur 18 pieds de *Rhamnus Frangula* et 4 de *R. cathartica* :

| | Acide | | Acide | |
|---|---|---|---|---|
| | ascorbique. | oxalique. | ascorbique. | oxalique. |
| *R. Frangula* | 650 | 1 428 | 700 | 389 |
| | 500 | 486 | 450 | 334 |
| | 1 000 | 515 | 500 | 598 |
| | 600 | 554 | 550 | 688 |
| | 800 | 373 | 500 | 490 |
| | 625 | 403 | 500 | 592 |
| | 450 | 808 | 450 | 453 |
| | 500 | 429 | 325 | 938 |
| | 500 | 895 | 450 | 343 |
| *R. cathartica* | 225 | 638 | 112 | 868 |
| | 300 | 432 | 300 | 686 |

*Conclusion.* — Les quantités d'oxalates enregistrées représentent, comme prévu, une richesse considérable, surtout pour les Polygonacées (en moyenne 2 500 à 3 500 mg, pour 100 g de feuilles fraîches). A ces teneurs élevées correspondent effectivement des quantités assez importantes d'acide ascorbique. Cependant, les Rhamnacées, pour des teneurs moindres en oxalates, contiennent beaucoup plus d'acide ascorbique et la disproportion s'accroît encore dans le Plaqueminier. En outre, la plus grande fantaisie semble régner à l'intérieur des espèces.

On peut donc conclure que, si les deux principes évoluent quantitativement dans le même sens au cours de la végétation, il n'existe pas entre eux de rapport à peu près constant, non seulement d'un genre à l'autre ou d'une espèce à l'autre, mais aussi pour des individus différents de la même espèce, ce qui est plus significatif.

A l'échelle de la classification botanique, le parallélisme des teneurs est fréquent. Il y a toutefois quelques exceptions : certaines familles où abonde l'un des principes sont pratiquement dépourvues de l'autre [*voir* (6) pour l'acide ascorbique, (7) pour l'oxalate de calcium]. De fait, l'acide oxalique, qui joue peut-être comme l'acide ascorbique, un rôle actif dans les phénomènes d'oxydoréduction, n'est pas obligatoirement lié à sa destinée dans tous les végétaux : bien des facteurs doivent intervenir dans ces rapports biologiques pour régler filiations et divergences.

(1) G. Halliwell, *Analyt. Chem.*, 22, 1950, p. 1184.
(2) C. J. L. Baker, *Analyst*, 77, 1952, p. 340.
(3) P. Duquenois et C. Hurth, *Ann. pharm. franç.*, 8, 1950, p. 736.
(4) C. Hurth, *Contribution à la normalisation des drogues végétales. Indice d'oxalates. Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Strasbourg, 1954.
(5) R. Charonnat, *J. Pharm. Chim.*, (9), 2, 1942, p. 356.
(6) R. Charonnat (†) et L. Bézanger-Beauquesne, *Ann. pharm. franç.*, 16, 1958, p. 96.
(7) C. R. Metcalfe et L. Chalk, *Anatomy of the Dicotyledons*, Oxford, 1950.

*(Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.)*

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infection de cultures de tissus de Tabac au moyen de l'acide ribonucléique extrait du virus de la Mosaïque du Tabac.* Note de M. **Léon Hirth** et Mlle **Geneviève Lebeurier**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'infection de cultures de tissus de Tabac à l'aide d'acide ribonucléique (A. R. N.) extrait du virus de la Mosaïque du Tabac (V. M. T.) a été réalisée. La technique utilisée est décrite. Les résultats obtenus montrent que la sensibilité des cellules des cultures de tissus à l'infection par l'A. R. N. est faible et varie au cours des diverses phases de la croissance des cultures.

Les particularités des relations virus-cellules hôtes ([1]) dans les cultures de tissus de Tabac (V. M. T.) suggèrent que les tissus cultivés *in vitro* sont un matériel favorable à l'examen des conditions dans lesquelles s'installe l'infection ainsi qu'à l'étude des diverses phases du développement viral : la phase précoce (phase de latence), au cours de laquelle s'effectue notamment la duplication du matériel génétique du virus, retenant plus particulièrement notre attention. Toutefois la compréhension de certains des phénomènes qui se déroulent au cours de cette phase pourrait être facilitée par l'utilisation de l'acide ribonucléique viral (A.R.N.) comme agent pathogène ([2]). Or, si l'on sait infecter des tissus de Tabac cultivés *in vitro* avec des virions ([3]), aucune tentative n'a été faite pour viroser des cultures de tissus avec l'A. R. N. du V. M. T. et vérifier si les colonies éventuellement infectées restaient virosées après des repiquages successifs.

La présente Note rapporte les essais que nous avons effectués dans ce sens et les résultats auxquels nous sommes parvenus.

*Matériel.* — Deux types de colonies de tissus de Tabacs ont été utilisés : Les unes provenant d'une souche anergiée, isolée à partir de *Nicotiana tabacum* et cultivées sur un milieu déjà décrit ([1]), et les autres provenant d'une souche que nous avons isolée à partir de *N. glutinosa* et poussant sur le même milieu additionné de lait de Coco (10 %) et d'acide naphtalène-acétique à $10^{-6}$. Les cultures sont maintenues à 26° durant leur croissance. La purification ainsi que les caractères de la souche de V. M. T. utilisée ont été déjà décrits ([1]). L'A. R. N. est extrait du virus suivant la technique de Gierer et Schramm ([4]). Les pouvoirs pathogènes du virus et de l'A. R. N. sont vérifiés par l'obtention de lésions locales sur *Nicotiana glutinosa* ou *N. tabacum* var. *xanthi* n. c. Les suspensions d'A. R. N. sont caractérisées par leur spectre ultraviolet, leur constante de sédimentation et leur inactivation par la ribonucléase.

*Méthodes.* — Quatre jours après avoir été repiqués, les fragments de tissus (250 à 300 mg) sont inoculés avec des virions ou de l'A. R. N., préalablement rendus stériles par filtration sur filtres « Millipores ». Avec

une seringue à insuline on dépose deux gouttes de chacune 0,1 ml d'une suspension de virus à 50 µg [5] par millilitre ou d'une suspension d'A. R. N. à 300 µg/ml [6]. Quinze piqûres sont effectuées dans la culture avec l'aiguille de la seringue à travers chacune des gouttes. Après 30 jours de croissance chaque culture est prélevée stérilement, elle est divisée en deux fragments, un fragment est repiqué sur milieu neuf et l'autre est utilisé pour la recherche du virus. Dans le cas où les cultures ont été inoculées avec des virions on lave le fragment prélevé, d'abord rapidement avec du sérum anti-V. M. T. dilué au 1/15, afin d'éliminer les particules de virus qui auraient pu souiller la culture au moment de l'inoculation, puis ensuite plusieurs fois avec du tampon et l'on vérifie que les effluents ne provoquent la formation d'aucune lésion sur *N. glutinosa*. Les fragments sont ensuite congelés à — 15°, puis broyés dans du tampon phosphate 0,01 M additionné de ClNa à 0,9 %. Le broyat est centrifugé 1/2 h à 15 000 t/mn, les surnageants sont inoculés à *N. glutinosa* ou *N. tabacum* var. *xanthi* n. c.; un contrôle sérologique est également effectué sur ces surnageants. Les précautions indiquées sont inutiles quand les cultures ont été inoculées avec de l'A. R. N. : étant donnée la grande fragilité de ce dernier, et par conséquent sa destruction par la ribonucléase lors du broyage des cultures [2], les lésions, obtenues sur les plantes-test par l'inoculation des surnageants, ne peuvent être attribuées qu'à des virions produits par les cellules infectées.

*Résultats.* — Les résultats de quatre expériences effectuées sur des cultures de tissus de Tabac anergiés montrent qu'en moyenne sur 100 colonies inoculées avec de l'A. R. N. 60 présentent du virus 30 jours après leur inoculation. Après cinq repiquages successifs la quasi-totalité de ces cultures contient toujours du virus; toutefois dans cinq cas des colonies qui s'étaient montrées virosées après les deux premiers repiquages ne présentent plus de virus lors du 5e. Dans le cas où les tissus anergiés sont inoculés avec des virions, 90 colonies sur 100 sont virosées après 30 jours et le restent après cinq repiquages successifs.

Par ailleurs, si l'inoculation des tissus avec de l'A. R. N. viral se fait à des temps variables (4-7-15 jours), après le repiquage des cultures le nombre des colonies infectées est d'autant plus grand que le moment de l'inoculation suit de plus près celui du repiquage.

Enfin, lorsque les tissus utilisés proviennent de notre souche *N. glutinosa* et sont inoculés avec de l'A. R. N., seulement 21 colonies sur 100 montrent la présence de virions après 30 jours de culture. Toutefois après trois repiquages successifs il n'y a plus de virus décelable dans aucune des colonies ayant présenté les signes d'une infection primaire [7].

*Conclusion.* — Des faits exposés plus haut il ressort :

1° qu'il est possible d'infecter des cultures de tissus anergiés de Tabac avec de l'A. R. N. extrait du Virus de la Mosaïque du Tabac;

2° que si l'A. R. N. extrait du V. M. T. est 100 à 200 fois moins infectieux pour les cellules des plantes entières que celui présent dans les virions,

cette perte du pouvoir pathogène semble encore accentuée vis-à-vis des cellules des cultures de tissus. La faible sensibilité de ces dernières à l'infection virale pourrait donc être liée à des caractères particuliers ne leur permettant pas de fixer rapidement l'A. R. N. du virus; cette sensibilité diminue encore lorsque les cellules se multiplient activement;

3° que les cultures de tissus de *N. glutinosa* ne présentent pratiquement que des infections primaires : le maintien d'une infection durable semblant jusqu'ici impossible.

Les résultats exposés ci-dessus seront discutés dans un prochain Mémoire.

(1) L. HIRTH, *Rev. Path. végét. Entom. agric.*, 39, fasc. 2-3, 1960.

(2) R. ENGLER et G. SCHRAMM, *Z. Naturforsch.*, 15 *b*, 1, 1960.

(3) G. SEGRETAIN, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 594.

(4) A. GIERER et G. SCHRAMM, *Z. Naturforsch.*, 11 *b*, 2, 1956.

(5) Étant donnée la faible sensibilité des cultures de tissus à l'infection virale les concentrations en virions des suspensions utilisées sont relativement élevées.

(6) Le pouvoir pathogène de l'A. R. N. viral isolé étant 100 à 200 fois moins élevé que celui contenu dans les virions, on a utilisé une concentration en A. R. N. 120 fois plus grande que celle de la suspension de virus utilisée, ceci afin d'avoir des pouvoirs pathogènes comparables pour les deux types de suspensions.

(7) Comme dans le cas des colonies de tissus anergiés aucune différence d'aspect ou de comportement n'a été décelée entre les colonies saines et infectées de *N. glutinosa*.

*(Département des Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires du C. N. R. S., Strasbourg-Cronenbour et Institut de Botanique de Strasbourg.)*

ZOOLOGIE. — *Sur le système neurosécréteur du Polydesmoïde* Orthomorpha gracilis *C. L. Koch* (Myriapoda), Diplopoda). Note (*) de M. **François Sahli**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une étude antérieure [F. Sahli (1)] sur la neurosécrétion chez le Diplopode *Tachypodoiulus albipes* C. L. Koch nous avait incité à examiner également le Strongylosomide *Orthomorpha* (*Kalorthomorpha*) *gracilis* C. L. Koch, 1847. Nous y avions observé des structures très particulières que nous n'avions pas signalées et que nous nous proposons de décrire dans la présente Note.

Comme chez tous les Diplopodes examinés [M. Gabe (2), F. Sahli (3)] le système neurosécréteur d'*Orthomorpha gracilis* comporte fondamentalement des cellules neurosécrétrices protocérébrales et une formation communément appelée « glande cérébrale » chez les Myriapodes, dans laquelle vient se déverser un produit neurosécrété acheminé par voie axonale. En plus de cette voie cellules neurosécrétrices — « glande cérébrale »; nous avons signalé (1) chez neuf espèces de Diplopodes l'existence d'un cheminement cerveau — masse nerveuse sous-œsophagienne, le long du collier périœsophagien.

Chez *Orthomorpha gracilis*, l'emploi de techniques électives permet de mettre en évidence un organe d'accumulation d'un produit d'origine nerveuse, rempli de grosses flaques d'un pourpre très vif après coloration à la fuschine paraldéhyde et en rapport avec la seconde voie de cheminement signalée par nous. Cet organe pair, de forme sphérique ou ovale, unilobé ou multilobé, de 20 à 35 μ de diamètre, est inséré sur chaque branche du collier périœsophagien, un peu au-dessus de la commissure transverse. Une partie du produit fuchsinophile émigrant le long des fibres du collier est déversée dans cet organe par l'intermédiaire du nerf le reliant au collier L'autre partie chemine, face interne de l'anneau, en direction de la masse nerveuse sous-œsophagienne où elle forme tout comme chez les Iulides, deux filets longitudinaux paramédians et dorsaux. En dehors du produit fortement fuchsinophile, nous n'avons pu déceler dans cette formation aucun autre produit et nous n'avons pas trouvé d'indices en faveur d'une activité sécrétrice propre. Les flaques et boules de sécrétion s'observent aussi bien à certaines périodes d'intermue que peu de temps avant l'exuviation ou juste après. Cet organe, sorte de réservoir d'un produit d'origine cérébrale, fait défaut chez les Iulides examinés et aussi chez les Polydesmides indigènes tels que les *Polydesmus*. Ses caractères correspondent à ceux d'un organe neurohémal dans le sens défini par D. Carlisle et F. Knowles (4).

La *glande cérébrale* occupe — comme chez les Polydesmes — une position latéro-cérébrale. Contrairement aux Iulides, elle est reliée au cerveau

par deux volumineux nerfs très rapprochés l'un de l'autre et particulièrement courts. On y trouve comme chez tous les Diplopodes examinés deux produits de sécrétion, l'un colorable à la fuchsine paraldéhyde, l'autre gardant son acidophilie malgré l'oxydation permanganique. Le produit fuchsinophile présente une tendance à une disposition marginale. Sur les *Orthomorpha gracilis*, les images de cheminement du produit neurosécrété le long des fibres afférentes sont peu nettes, à l'inverse de ce qui s'observe chez les Iulides; il en est de même des cellules neurosécrétrices protocérébrales au voisinage des globuli et de celles de la masse nerveuse sous-œsophagienne.

Un troisième organe a retenu notre attention. Il s'agit d'une formation paire, para-œsophagienne, innervée notamment par deux nerfs issus postérieurement de la région dite tritocéphalique et située dans le plan horizontal entre l'organe d'accumulation précité et la glande cérébrale. Cet organe, au voisinage du sinus sanguin œsophagien, n'est pas sans évoquer la « formation hypocérébrale » décrite par nous ([3]) chez les Iulides. Toutefois, à l'inverse de ce qui se passe chez ceux-ci l'emploi de la technique de Gabe ne nous a pas permis d'y déceler un produit fuchsinophile extracellulaire et sur le matériel examiné les fibres afférentes ne présentent pas d'images de cheminement. Un produit y figure, retenant le picro-indigocarmin et le jaune de métanile malgré l'oxydation préalable. On y trouve parfois des cellules à granulations très fuchsinophiles et qui ne sont autres que des éléments sanguins infiltrés. L'emplacement de cet organe, tout comme celui de la formation hypocérébrale des Iulides ([3]) correspond à celui des « ganglions viscéraux » signalés et figurés par G. Newport ([5]) chez *Iulus* (?) *sp.*

Ces trois formations ont été également mises en évidence chez le Strongylosomoïde exotique *Jonespeltis* (*Anoplodesmus*) *splendidus* Verh., 1936 ([6]) par K. Prabhu ([7]) qui de son côté les a désignées respectivement sous les noms de corps connectif ([7]), ([8]), de glande cérébrale et de « ganglion viscéral ».

Chez *Jonespeltis splendidus* le produit de sécrétion émigrant le long des fibres du collier périœsophagien et se déversant dans le corps connectif tire, selon cet auteur, son origine de 10 à 15 petites cellules neurosécrétrices, souvent remplies d'une substance colorable par l'hématoxyline chromique de Gomori et situées à la face ventrale et médiane du cerveau.

Chez *Orthomorpha gracilis*, qui anatomiquement se rapproche tant de *Jonespeltis splendidus*, nous n'avons jamais observé à cet endroit des cellules que nous pourrions qualifier de neurosécrétrices. Il en est de même chez tous les Iulides examinés, qui eux aussi présentent une voie de cheminement le long du collier, et ceci malgré un examen histologique approfondi de très nombreux individus à différents stades, époques de l'année ou périodes physiologiques après l'emploi de fixateurs aqueux dits topographiques et de fixateurs cytologiques tels que le Helly et le Regaud. Il y a

certes des corps cellulaires à l'endroit où apparaissent les premières traînées de sécrétion, mais leur cytoplasme ne présente ni flaques ou grains retenant la fuchsine paraldéhyde ou l'hématoxyline chromique de Gomori. Chez les neuf espèces de Diplopodes examinés ([1]), le produit de sécrétion figuré dans la région en question se présente sous une forme extra-cellulaire. Chez *Orthomorpha gracilis* et chez *Polydesmus angustus* Latz. nous avons pu observer à ce niveau des traînées venant de la région dorsale et postérieure, ce qui nous a conduit ([1]) à admettre la possibilité d'une origine protocérébrale. Ce produit émigre toujours dans la masse nerveuse sous-œsophagienne, dans sa totalité chez les Iulides et partiellement chez *Orthomorpha gracilis*.

K. Prabhu rapproche les fibres le long desquelles s'effectue la migration, des « fibres géantes » connues chez d'autres Invertébrés et il les considère comme les axones des cellules de la face ventrale et médiane du cerveau. Nous avons pu retrouver les mêmes images de cheminement le long de la chaîne ventrale et notamment dans les segments postérieurs jusqu'à proximité du telson; peut-être se réfèrent-elles à un dispositif comparable aux axones géants des Annélides.

Notons aussi que l' « organe frontal », organe sensoriel des Iulides [N. Holmgren ([9])], ne doit pas être confondu avec la « glande cérébrale » : ce sont là, à l'inverse des Chilopodes, deux formations différentes tant par leur emplacement et leur innervation que par leur physiologie.

(*) Séance du 29 janvier 1962.
([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 470.
([2]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 828.
([3]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2443.
([4]) *Nature*, 172, 1953, p. 404-405.
([5]) *Philos. Trans. roy. Soc.*, London, 59, 1843, p. 243-302.
([6]) Il s'agit d'un représentant de la famille des *Pratinidæ*; M. le Docteur Otto Schubart a bien voulu nous communiquer ces renseignements systématiques.
([7]) *Z. Zellf.*, 54, 1961, p. 717-733.
([8]) *Curr. Sc.*, 28, 1959, p. 330-331.
([9]) *Kgl. svenska vet. Akad. Handl*, 56, 1916, p. 1-303.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

ZOOLOGIE. — *Le complexe nerveux hypocérébral et les* corpora allata *des Machilides* (Ins. Thysanura). Note (*) de M. **Jacques Bitsch**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On trouve sous le cerveau des Machilides un ensemble de nerfs et de ganglions qui représentent l'équivalent du système « rétro-cérébral » connu chez un grand nombre d'Insectes. Les données sur cette portion du système nerveux céphalique des Machilides sont très incomplètes [Hanström ([1]) et Cazal ([2])]. La présente Note n'a d'autre prétention que d'indiquer les grandes lignes de ce système nerveux. Trois parties distinctes sont à considérer :

1. La partie la plus dorsale est représentée par une paire de nerfs de grand diamètre, mais de structure particulière (ils sont faits d'un tissu fibrillaire très lâche), qui encadrent l'aorte céphalique; ce sont les *nerfs*

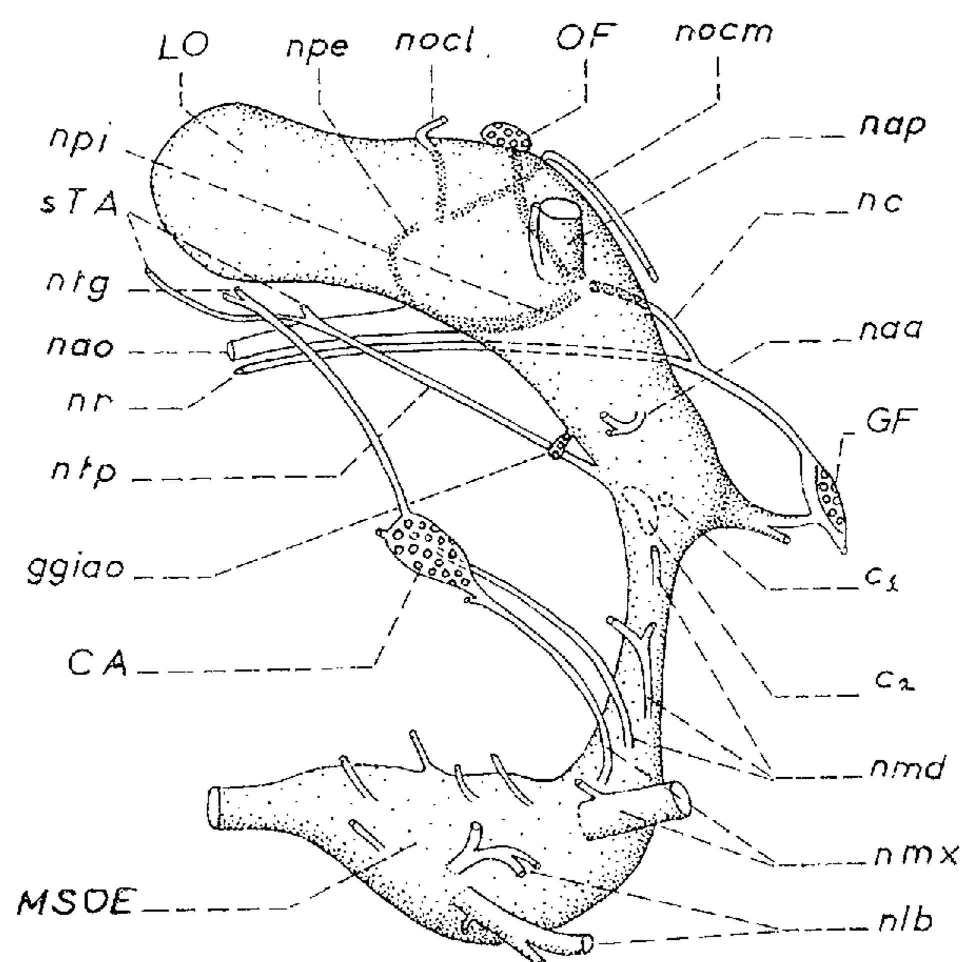



Fig. 1. — Vue latérale du système nerveux céphalique d'un Machilide, reconstitué à partir de coupes sériées. *GF*, ganglion frontal; *LO*, lobe optique, *MSOE*, masse sous-œsophagienne; *naa*, nerf antennaire accessoire; *nap*, nerf antennaire principal; *nlb*, nerfs labiaux; les autres abréviations sont indiquées dans le texte.

*aortiques nao* (*fig.* 1) [ou nerfs cardiaques déjà vus par Bär ([3]) dès 1912]. Ils se détachent à peu près du milieu de la face inférieure du cerveau, traversant tout l'arrière de la tête et pénétrant même dans le thorax.

Les nerfs aortiques possèdent chacun deux racines intracérébrales, correspondant l'une au « nerf paracardiaque interne » (Cazal) ou « *nervus corporis cardiaci I* » (Hanström), et l'autre au « nerf paracardiaque externe » ou « *nervus corporis cardiaci II* ». Les *nerfs paracardiaques internes* (*npi*),

dont le trajet intracérébral a déjà été décrit chez *Petrobius* par les auteurs précités, forment deux faisceaux fibrillaires, qui se dirigent vers l'avant et vers le haut du cerveau pour aboutir au *lobus anterior medialis*. Ce *lobus medialis* est un centre d'association important, car il reçoit, outre les fibres des nerfs paracardiaques internes, celles issues des « organes frontaux » *OF* et celles du *nervus connectivus nc* venant du nerf récurrent *nr*. Les cellules ganglionnaires des organes frontaux sécrètent une substance colorable, qui s'écoule le long des fibres efférentes; comme on retrouve cette substance sur le trajet des nerfs paracardiaques et surtout au début des nerfs aortiques, Hanström a admis l'existence d'une longue voie nerveuse reliant les organes frontaux aux nerfs aortiques. On ignore les rapports entre voies frontales et voies paracardiaques au niveau du *lobus anterior medialis*.

Les *nerfs paracardiaques externes* (*npe*), beaucoup plus fins que les précédents, étaient jusqu'ici passés inaperçus chez les Machilides. Partant des nerfs aortiques, ils remontent dans la région postérieure du protocérébrum et atteignent un point où se terminent également les fibres issues des ocelles latéraux (*nocl*) et de l'ocelle médian (*nocm*).

Les nerfs aortiques des Machilides ne présentent pas de renflements ganglionnaires comparables aux « *corpora cardiaca* » ou « corps paracardiaques » des Ptérygotes et de *Thermobia*, à moins de vouloir considérer comme des rudiments de tels ganglions quelques cellules placées sur le trajet des nerfs aortiques; mais les auteurs qui proposent cette homologie [Hanström ([4]) chez *Dilta*, Cazal puis Gabe ([5]) chez *Petrobius*] ne désignent pas exactement les mêmes cellules.

2. Une paire de nerfs très longs part de la face postérieure du tritocérébrum, sensiblement au niveau de la double commissure infra-stomodéale ($c_1$ et $c_2$). Ces *nerfs tritocérébraux postérieurs* (*ntp*) se dirigent vers l'arrière de la tête, à faible distance du plan sagittal. Ils remontent, chacun d'un côté, le long du tube digestif et ils vont innerver les suspenseurs du tentorium antérieur (*sTA*). Près de leur départ du cerveau, ces nerfs traversent une petite formation ganglionnaire impaire, dont les extrémités effilées se rattachent à la face inférieure des lobes tritocérébraux, mais un peu plus haut que le point de sortie des nerfs. Nous qualifierons ce *ganglion* d'*infra-aortique* (*ggiao*), car il est appliqué contre la paroi inférieure de l'aorte ventrale. Le ganglion infra-aortique et les deux nerfs qui se rendent aux suspenseurs du tentorium dépendent naturellement du tritocérébrum (dans l'acception classique du mot), mais on a des raisons de penser que des fibres mandibulaires participent aussi à la constitution des deux nerfs.

3. Les *corpora allata* des Machilides (*CA*), comme ceux de presque tous les autres Aptérygotes, sont complètement séparés des formations précédemment décrites. Ce sont les « corps jugaux » des anciens auteurs; leur

homologie avec les corps allates des Ptérygotes a été démontrée en 1949 par Chaudonneret ([6]) chez les Thysanoures. Sur coupes, les corps allates des Machilides se présentent comme deux vésicules pourvues d'une étroite lumière centrale; elles se placent, chacune d'un côté, non loin du fond du sillon séparant la mandibule de la maxille, dans un plan situé très au-dessous du tube digestif. Comme le laisse supposer leur position, il s'agit de formations mixtes, mandibulo-maxillaires, et cela est confirmé par le fait qu'elles reçoivent chacune deux nerfs venant de la masse sous-œsophagienne, l'un mandibulaire (*nmd*), l'autre maxillaire (*nmx*). De chaque corps allate partent quelques nerfs, dont l'un se rend au tégument latéro-dorsal du crâne (*ntg*).

Les trois groupes de formations nerveuses observées chez les Machilides sont indépendants les uns des autres, tandis que chez la plupart des Ptérygotes ils sont unis pour constituer le système « rétrocérébral » dont les éléments sont reliés entre eux (et au système impair du nerf récurrent) par des tractus nerveux. Cette évolution s'est effectuée en plusieurs étapes, qu'on peut imaginer en comparant les dispositifs existant chez les Aptérygotes et chez les Ptérygotes inférieurs. Ce sont les Collemboles qui présentent la dissociation maximale de ce système « sympathique postérieur » [Denis ([7])]. Chez les Thysanoures, la dissociation est également très forte chez les Machilides, tandis que chez le Lépisme *Thermobia* [Chaudonneret ([8])], les éléments proto-deutocérébraux d'une part, et trito-mandibulaires d'autre part se sont soudés au niveau des corps cardiaques. Les corps allates conservent leur position primitive, non loin de la surface de la tête, non seulement chez les Lépismes, mais aussi chez les Éphémères. Par contre, chez le plus grand nombre des Ptérygotes, les corps allates se placent au voisinage des corps cardiaques, réalisant ainsi un système plus ou moins centralisé.

(*) Séance du 29 janvier 1962.
([1]) *Kungl. Svenska Vetensk. Handl.*, 18, (8), 1940.
([2]) *Bull. biol. France et Belgique*, suppl. 32, 1948.
([3]) *Jena Z. Naturw.* ,48, 1912.
([4]) *Förh. Kungl. fysiorgr. Sällsk. Lund*, 13, (1943), 1944.
([5]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 78, (2-3), 1953.
([6]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 74 (3), 1949.
([7]) *Arch. Zool. exp. gén.*, 68, (1) 1928.
([8]) *Ann. Sci. nat., Zool.*, 12, 1950.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Dijon.*)

PHYSIOLOGIE. — *Production expérimentale des superimplantations ovulaires chez le Rat.* Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

Des blastocystes d'âge différent ont été déposés dans la corne stérile de rattes castrées, en gestation unilatérale. L'induction expérimentale des « superimplantations » a été réalisée par deux doses minimes d'œstrogène, séparées d'un intervalle d'exclusivité progestéronique.

On admet généralement qu'a partir du moment où l'œuf a accompli son implantation, l'endomètre exclut toute nouvelle nidation.

Ceci est vrai dans une gestation normale, mais n'est pas toujours valable dans d'autres conditions, comme c'est le cas chez la Ratte qui allaite. C'est ce qui ressort de l'observation de Weichert ([1]), des expériences de Mayer et coll. ([2]) et celles de Yoshinaga ([3]). Dans ces cas, dès la fin de la période du retard, de nouvelles nidations ont apparu à côté de celles déjà en évolution. Nous avons nous-mêmes rapporté ailleurs le cas d'une ratte qui portait trois générations de fœtus vivants ([4]). On remarquera cependant que ces exemples de « superimplantation » n'ont été réalisés que chez des animaux en carence œstrogénique. Parmi les causes de l'incapacité qui, dans des conditions normales et dès le 6e jour d'une gestation ou d'une pseudogestation, frappe l'endomètre ([5]), ([6]), ([7]), ([8]), on a proposé, entre autres ([9]), ([10]), l'excès d'œstrogène. En réalité, le seul maintien de la présence de cette hormone suffit peut-être pour que son intervention vire de la synergie à l'antagonisme. Une dose minime d'œstrogène, pendant les jours qui précèdent le traumatisme, ne nuit-elle pas à la réaction déciduale chez la Ratte? ([11]). Au contraire, l'apport exclusif de progestérone ne permet-il pas la réalisation du déciduome traumatique et ceci en dehors de toute limite chronologique? ([7]), ([11]), ([12]), ([13]). Chez l'animal gestant castré et traité par la seule progestérone, la présence des placentas est compatible avec la réponse endométriale au passage d'un fil ([14]). Il importe de savoir si la réalisation expérimentale des « superimplantations » ne nécessite qu'un intervalle d'exclusivité progestéronique.

Dans une première série d'expériences, on pratique la castration, au matin du 5e jour, de femelles mises en gestation unilatérale après ligature tubaire préalable. Les animaux reçoivent alors 5 mg de progestérone par jour. Au 9e jour, après constatation des nidations dans la corne normale, on dépose dans la corne stérile des blastocystes prélevés chez des rattes en retard expérimental de nidation ([15]). Au 10e jour, on injecte 0,1 µg d'œstradiol par voie sous-cutanée. Sur cinq femelles ainsi traitées, aucune n'a présenté de nidations nouvelles dans la corne « stérile ».

Songeant, comme cause possible de cet échec, à l'importance quantitative de la décharge œstrogénique ovarienne, nous avons préféré, pour

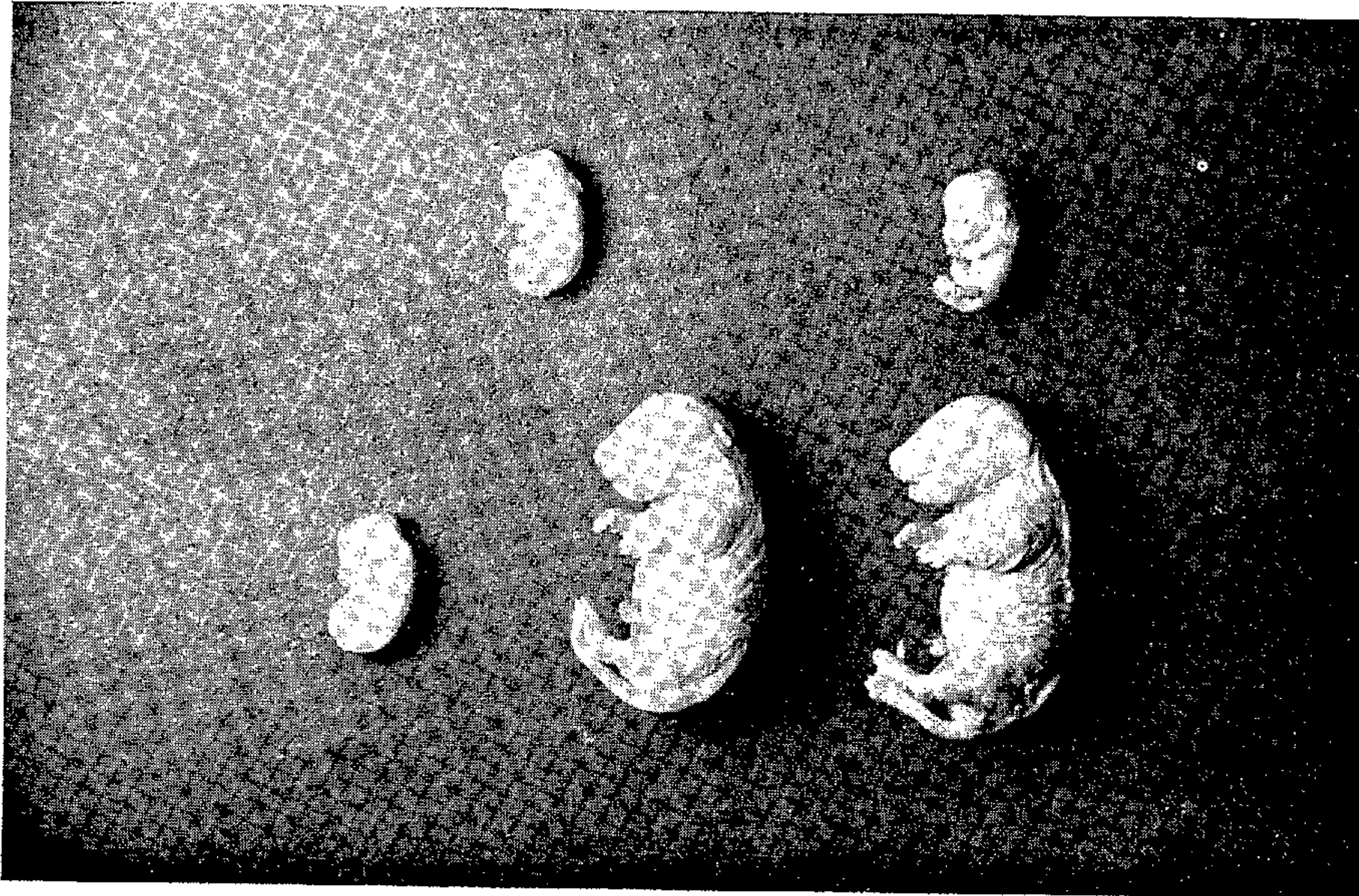


Fig. 1. — N° 154. Autopsie au 22e jour. *En haut :* Fœtus de la corne stérile. Au 9e jour après l'accouplement, ont été déposés dans cette corne cinq blastocystes prélevés le 19e jour de la gestation chez une Ratte castrée au 4e jour et traitée par la progestérone. *En bas :* Fœtus de la corne normale. Celui de gauche correspond à la nidation mentionnée comme étant en retard au 13e jour.

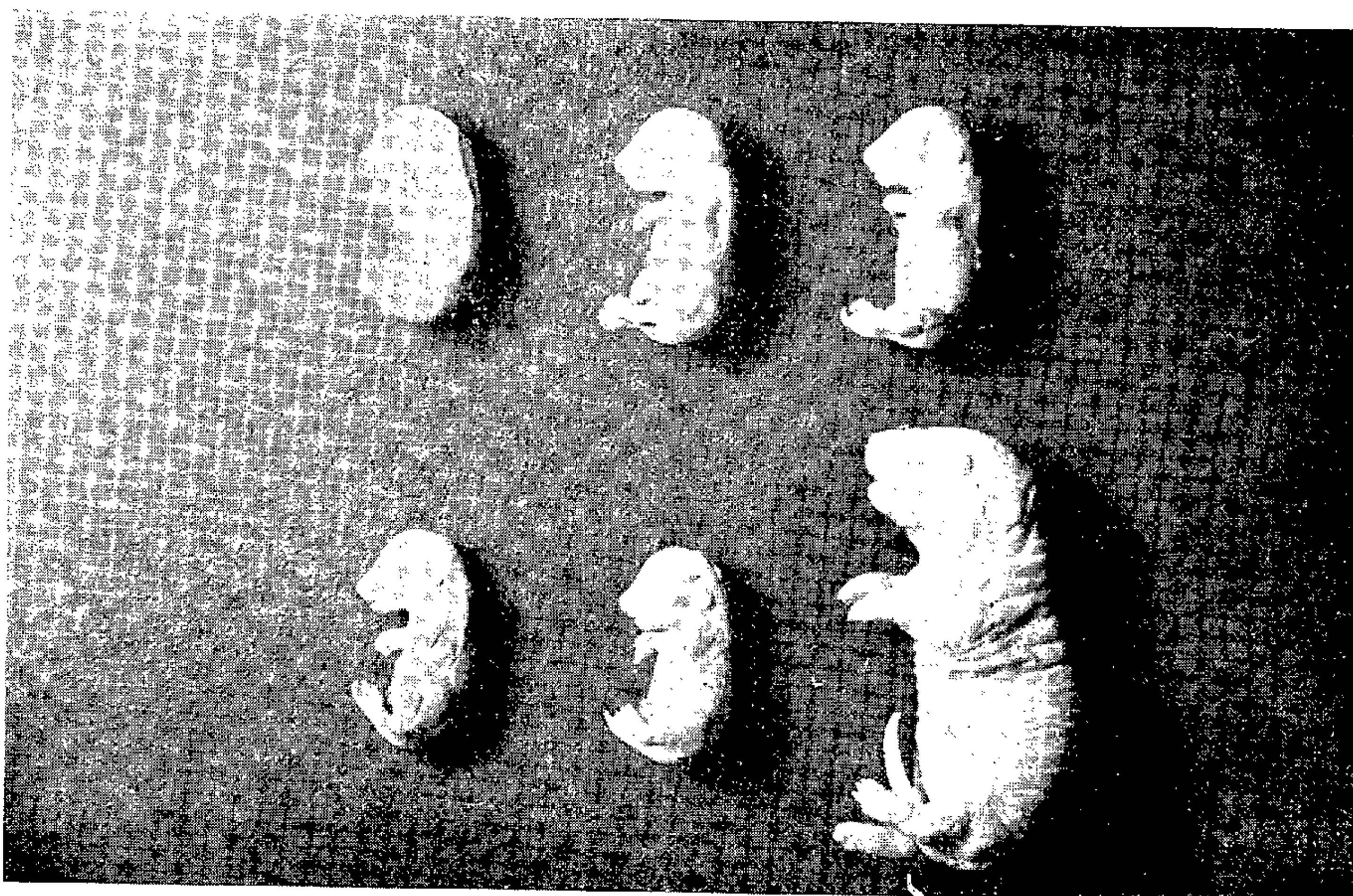


Fig. 2. — N° 124. Autopsie au 24e jour. *En haut :* Fœtus de la corne stérile. Au 9e jour ont été déposés cinq blastocystes âgés de 17 jours. *En bas :* Fœtus de la corne normale. Au 9e jour elle présentait une nidation et au 13e jour deux nidations supplémentaires.



Fig. 3. — N° 141. Ratte castrée au 2e jour d'une gestation unilatérale, traitée par la progestérone. Laparatomie au 21e jour. La corne normale (*à droite*) porte deux fœtus à terme. Les œufs se sont nidés dans les délais normaux à la suite d'une injection sous-cutanée de 0,05 µg d'œstradiol au 5e jour. Une seconde injection d'œstrogène au 10e jour a permis la nidation, dans la corne stérile (*à gauche*), des œufs déposés au 9e jour.

la suite de nos expériences, choisir des animaux mis en gestation unilatérale après ligature tubaire préalable et castrés dès le 2e jour de la gestation. De tels animaux sont traités par 5 mg de progestérone par jour. On leur injecte le 5e jour, 0,06 μg d'œstradiol en une seule fois par voie sous-cutanée. Au 8e jour, on constate des nidations chez deux animaux sur quatre. Les deux femelles ayant nidé reçoivent dans la corne stérile, des blastocystes prélevés comme ci-dessus. On leur injecte les 9e, 10e et 11e jours, 0,05 μg d'œstradiol par jour. Le 12e jour, l'une des deux femelles présente des nidations dans la corne « stérile ».

A 14 animaux, préparés et traités comme les précédents, on injecte, cette fois-ci le 5e jour de la gestation, 0,03 μg d'œstradiol par voie sous-cutanée et en une seule fois. Six d'entre eux présentent des nidations au 9e jour dans la corne normale. On dépose alors dans la corne stérile des blastocystes et, au 10e jour, on leur injecte 0,1 μg d'œstradiol. Au 13e jour, deux d'entre eux, les nos 124 et 154, présentent des nidations dans la corne « stérile ». Ceux-ci présentent en plus des nidations de deux âges différents dans la corne normale. Le no 124, au 9e jour, avait présenté une seule nidation, alors qu'au 13e il en comptait deux supplémentaires dans la corne normale. Le no 154 présente une particularité : parmi les quatre nidations constatées au 9e jour dans la corne normale, une était résorbée au 13e et une autre se trouvait sensiblement « en retard ». Sur ces deux animaux, on continue le traitement progestéronique en associant 0,1 μg d'œstradiol par jour du 13e au 16e jour et 0,5 μg du 17e au jour de l'autopsie. Chez le no 154, examiné le 22e jour, on découvre dans la *corne normale*, deux fœtus à terme, vivants, de 2,919-3,292 g et un embryon vivant, correspondant à la nidation mentionnée « en retard » au 13e jour, qui pèse 0,388 g. Dans la corne « *stérile* » deux embryons vivants de 0,375 et 0,396 g (*fig.* 1). Chez le no 124, examiné le 24e jour, on découvre dans la *corne normale* un fœtus vivant de 6,262 g, deux autres vivants aussi, de 1,096 et de 1,072 g. Dans la corne « *stérile* », trois fœtus vivants de 1,137-1,382 g et une dissociation fœto-placentaire (*fig.* 2).

Aux sept animaux identiques aux précédents, on injecte au 5e jour 0,05 μg d'œstradiol. Le 9e jour, on constate des nidations dans la corne normale chez cinq d'entre eux. On dépose des blastocystes dans la corne stérile de tous les animaux et le 10e jour on injecte la dose révélatrice d'œstrogène. (0,1 μg) [16]. Au 13e jour, trois sur sept animaux, présentent des nidations dans la corne « stérile ». Deux d'entre eux sont ceux qui n'avaient pas nidé à la suite de la première injection d'œstrogène et qui présentent alors dans les deux cornes des nidations du même âge. Le no 141, ayant au 9e jour deux nidations dans la corne normale, en porte au 13e deux suplémentaires dans la corne « stérile ». Aucun animal de cette série n'a présenté des nidations nouvelles dans la corne normale. On maintient la gestation comme dans la série précédente et l'on examine tous les animaux au 24e jour. Le no 141 porte dans la corne normale deux fœtus vivants de 5,733 et 5,776 g.

Dans la corne « stérile » deux fœtus vivants de 1,033 et de 1,216 g. Parmi les autres, ceux ayant nidé au 9^e^ jour portent dans la corne normale des fœtus d'un poid moyen de 5,814 g. Ceux qui ont présenté des nidations dans les deux cornes seulement après la seconde injection d'œstrogène, portent des fœtus d'une évolution identique et d'un poid moyen de 1,092 g.

Ainsi sur un total de 25 animaux castrés au 2^e^ jour de la gestation, 13 ont nidé au 9^e^ jour, à la suite probablement de l'apport œstrogénique offert au 5^e^ jour. Des précautions ont été prises au cours de la castration, mais il se peut que certains animaux aient été porteurs de reliquats ovariens [17]. La présence de tels reliquats peut être considérée comme un des facteurs responsables du fait que chez quatre femelles seulement les blastocystes transférés ont pu se nider. Un autre facteur doit être recherché dans une inhibition d'origine placentaire [14]. Les superimplantations observées ont été réalisées toujours chez des animaux ayant un nombre de placentas réduit.

Un intervalle d'exclusivité progestéronique s'avère donc capable de permettre à l'endomètre de réagir à nouveau au stimulus des blastocystes, malgré la présence d'une grossesse déjà en évolution.

L'œstrogène, soit en déclenchant l'ovoimplantation, soit en s'y opposant par la suite, semble être, chez le Rat, dès que la base progestéronique est assurée, l'hormone régissant tout le processus.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) C. K. WEICHERT, *Anat. Rec.*, 83, 1942, p. 511.
(2) R. CANIVENC, C. DROUVILLE et G. MAYER, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1036; G. MAYER, *Mem. of the Soc. for Endocr.*, n° 6, 1959, p. 76.
(3) K. YOSHINAGA, *J. Reprod. Fert.*, 2, 1961, p. 35.
(4) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3216.
(5) R. COURRIER, *Endocrinologie de la gestation*, Masson, Paris, 1945.
(6) B. M. PECKHAM et R. R. GREENE, *Endocrinology*, 41, 1947, p. 373.
(7) Y. CHAMBON, *Titres et travaux scientifiques*, Tours, 1958.
(8) P. F. KRAICER et M. C. SHELESNYAK, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3213.
(9) R. A. LYON et W. M. ALLEN, *Anat. Rec.*, 86, 1943, p. 417.
(10) Y. CHAMBON, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 258.
(11) I. ROTHCHILD et R. K. MEYER, *Physiol. Zool.*, 15, 1942, p. 216.
(12) R. COURRIER et A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2486.
(13) J. J. ALLOITEAU et A. VIGNAL, *C. R. Soc. Biol.*, Séance du 28 octobre 1961.
(14) B. M. PECKHAM et R. R. GREENE, *Endocrinology*, 46, 1950, p. 489.
(15) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2306.
(16) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1616.
(17) J. J. ALLOITEAU et A. PSYCHOYOS, *C. R. Soc. Biol.*, Séance du 27 janvier 1962.

*(Laboratoire de Morphologie expérimentale et d'Endocrinologie, Collège de France.)*

PHYSIOLOGIE. — *Variations d'activité de la phosphorylase du glycogène du tissu hépatique chez des animaux présentant des stéatoses d'origines diverses.* Note (*) de Mlle **Marianne Lévy** et Mme **Andrée Delivet-Lachaze** ([1]), présentée par M. Maurice Fontaine.

L'activité de la phosphorylase du glycogène dans le tissu hépatique a été déterminée en vue d'élucider le mécanisme des variations d'intensité de la glycogénolyse chez des Rats présentant des stéatoses d'origines diverses. Ces deux phénomènes présentent des variations rigoureusement parallèles.

Chez des rats soumis au jeune et présentant des « foies gras » d'origines diverses, nous avons pu constater qu'il existe une relation étroite entre le taux des composés cétoniques formés ([2]) et l'intensité de la glycogénolyse mesurée par la flèche d'hyperglycémie adrénalinique; ces deux valeurs varient en sens inverse. C'est ainsi que la glycogénolyse est fortement diminuée chez des animaux présentant une stéatose provoquée, soit par l'intoxication au tétrachlorure de carbone, soit par des régimes hypoprotéiques carencés en choline. Elle reste normale lorsque la stéatose est due à des régimes présentant comme seul déséquilibre un enrichissement en cholestérol. Enfin l'administration de choline à des rats soumis au régime stéatogène carencé en choline a pour conséquence de ramener la valeur de la flèche à un taux voisin de la normale ([3]), ([4]).

Pour tenter d'élucider le mécanisme de ces variations nous avons examiné si les diminutions observées dans l'intensité de la glycogénolyse s'expliquaient par des variations parallèles du taux de l'enzyme hépatique présidant à la transformation du glycogène en glucose-1-phosphate, à savoir la phosphorylase. Cette enzyme a été particulièrement étudiée dans le cas du foie par Sutherland et ses coll. ([5]), ([6]), ([7]).

Il existe sous deux formes *a* et *b*, la forme *a* étant la forme active; le passage de la forme *a* à la forme *b* relève de l'activité d'une enzyme appelée PR; « phosphorylase inactivating enzyme ».

1. *Techniques utilisées.* — L'activité de la phosphorylase est déterminée par la méthode classique : mesure de la quantité de phosphore inorganique (Pi) libéré à partir du glucose-1-phosphate en présence du glycogène.

La méthode de Sutherland et coll. conduit à l'obtention d'une enzyme cristallisée, mais ne saurait être utilisée pour des dosages car elle est fort longue et non quantitative. Nous nous sommes adressé à la technique décrite par Heemann, Gonzales et Ricardo ([8]) à laquelle nous avons apporté une modification décrite ci-après.

Ces auteurs ont montré qu'il est possible d'obtenir la totalité de la forme active de la phosphorylase présente dans le tissu en l'homogénéisant en présence de fluorure de potassium à la concentration de 0,15 M. Le KF

inhibe spécifiquement l'enzyme PR du tissu, résultat que nous avons vérifié et sur lequel nous reviendrons plus loin.

Le foie est homogénéisé à raison de 1 g dans 10 ml de solution de KF, 0,7 ml de cet homogénat est ensuite incubé pendant 10 mn à 30° dans l'appareil de Warburg en présence de 3 ml de solution stock, maintenue au préalable pendant 2 mn à 30° et constituée de la façon suivante :

| | |
|---|---|
| Glucose-1-phosphate | 0,025 M |
| Tampon citrate | 0,067 M, pH 6,0 |
| KF | 0,075 M |
| AMP | 0,0025 M |
| Glycogène | 1 % |

On prélève 0,7 ml avant et après l'incubation. Heemann et coll. défèquent ces prélèvements par l'acide trichloracétique à 10 %; or, nous avons constaté par des essais systématiques que l'acide trichloracétique, provoque une hydrolyse partielle du glucose-1-phosphate, présent dans le milieu. Nous avons substitué à la solution d'acide un mélange de 0,7 ml d'acide trichloracétique à 5 % et de 5,6 ml d'acétate de soude 0,1 M qui lui, ne provoque pas l'hydrolyse. Après centrifugation, le phosphore inorganique est dosé par la technique de Fiske et Soubbarow. Utilisant la méthode décrite ci-dessus, nous avons vérifié que le fluorure de potassium est indispensable et très efficace pour obtenir la phosphorylase sous sa forme active. Pour ce, nous avons homogénéisé le tissu hépatique en présence soit de KF 0,15 M, soit de KCl à la même concentration; pour les mêmes quantités d'homogénat, les valeurs de la phosphorylase exprimées en microgrammes de Pi libéré sont les suivantes : 71, 86, 42 en milieu KF et respectivement : 12, 12, 2 en milieu KCl.

2. ***Résultats.*** — Les résultats concernant les activités de la phosphorylase dans le foie des divers rats sont groupés dans le tableau ci-après, ils sont exprimés en microgrammes de Pi libérés en 10 mn et 30° par milligramme d'azote de l'homogénat.

| Foie prélevé sur rats Wistar soumis à | Activité de la phosphorylase en µg de Pi libéré/mgN en 10 mn à 30°. |
|---|---|
| 1. Régime normal | 118 ± 5,7 (16 rats) |
| 2. Régime normal enrichi en cholestérol pendant 3 mois | 116 ± 7,3 (7 » ) |
| 3. Régime hypoprotéique (S) sans choline | 90 ± 7,6 (9 » ) |
| 4. Régime S + choline (une injection de 5 mg, 4 jours consécutifs) | 112 ± 3,6 (14 » ) |
| 5. Intoxication au $CCl_4$ (0,5 ml injection sous-cutanée pendant 5 jours) | 78 ± 11,3 (10 » ) |

L'examen des nombres consignés dans le tableau montre que l'activité de la phosphorylase est diminuée dans le foie des animaux soumis à un régime hypoprotéique carencé en choline et dans le foie de ceux ayant subi une intoxication au $CCl_4$; l'enrichissement en cholestérol du régime

ne modifie pas l'activité de l'enzyme. Enfin l'adjonction de choline au régime hypoprotéique ramène cette activité à un taux voisin de la normale. Ces résultats concordent avec ceux obtenus précédemment sur les variations de la glycogénolyse ([3]), ([4]). L'hypothèse que la diminution d'intensité de la glycogénolyse s'explique par une baisse d'activité de la phosphorylase se trouve bien en accord avec les faits.

Des résultats identiques aux nôtres ont été trouvés par Heemann, Gonzalès et Ricardo chez des animaux soumis au jeûne (48 h); l'activité de la phosphorylase passe de 128 à 69 alors que l'intensité de la glycogénolyse passe de 1,23 à 0,90. Il s'agit là encore d'un type de stéatose (foie gras du jeûne). Dans les tumeurs d'ascite de la souris, Nireuberg ([9]) signale également des diminutions parallèles de la glycogénolyse et de l'activité de la phosphorylase.

*Conclusion.* — Chez des animaux présentant des stéatoses d'origines diverses il existe un parallélisme étroit entre l'intensité de la glycogénolyse et la teneur du tissu hépatique en phosphorylase.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Michèle Joncourt.

([2]) *Voir* M. LÉVY, *Ann. Nutr. Aliment.*, 7, 1953, p. 315 C.

([3]) A. LACHAZE et M. LÉVY, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1889.

([4]) A. DELIVET-LACHAZE et M. LÉVY, *Arch. Soc. Physiol.* (sous presse).

([5]) E. W. SUTHERLAND et W. D. WOSILAIT, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 459.

([6]) W. D. WOSILAIT et E. W. SUTHERLAND, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 469.

([7]) T. W. RALL, E. W. SUTHERLAND et W. D. WOSILAIT, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 483.

([8]) N. HEEMANN, C. GONZALÈS et R. RICARDO, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 610.

([9]) M. W. NIREUBERG, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 3088.

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude histoautoradiographique comparative de la préhypophyse de* Carassius auratus, *après administration de* $^{35}S\text{-}SO_4Na_2$ *et de* $^{35}$*S-méthionine.* Note (*) de M. **Marc Deminatti** (¹), présentée par M. Robert Courrier.

L'étude histoautoradiographique de la préhypophyse de *Carassius auratus*, après administration de $^{35}S\text{-}SO_4Na_2$, montre que les cellules dites thyréotropes présentent la fixation la plus intense de radiosoufre. Par contre, après injection de $^{35}$S-méthionine, l'incorporation de $^{35}S$ apparaît plus faible au niveau des cellules dites thyréotropes que dans les autres variétés cellulaires de la préhypophyse.

Dans une Note antérieure (²) nous avons signalé, chez le Cobaye, l'intense fixation de radiosoufre dans les cellules préhypophysaires ayant les propriétés histochimiques des cellules dites thyréotropes, après administration de radiosulfate.

Ayant observé le même phénomène chez *Carassius auratus* (³) il nous a paru opportun d'étudier, par la technique histoautoradiographique, la répartition de l'incorporation de $^{35}S$ dans les cellules préhypophysaires de ce Poisson après administration de $^{35}$S-méthionine et de comparer ces résultats à ceux obtenus après injection de $^{35}S\text{-}SO_4Na_2$.

*Méthodes expérimentales.* — Cette étude porte sur 34 poissons dont 23 ont reçu une dose de 2 à 5 µC de radiosulfate par gramme de poids corporel. A 11 nous avons administré 0,5 de µC $^{35}$S-méthionine par gramme de poids corporel.

Les autopsies ont été pratiquées 24 h après l'injection unique intrapéritonéale. Les hypophyses ont été fixées au formol à 10 % ou au formol-Baker.

Les coupes ont été recouvertes par une émulsion photographique pelliculable (AR 10, Kodak). Après des temps d'exposition de 15 jours à 2 mois, nous avons procédé au développement. Nous avons pris des clichés photographiques des histoautoradiographies. Puis les coupes photographiées sont débarrassées de l'émulsion photographique et traitées par une des techniques suivantes : coloration à l'acide periodique-Schiff (P. A. S.), bleu Alcian à pH 0,2 ou aldéhyde fuschine de Gomori (A. F. G.) après oxydation au permanganate-sulfurique. On compare ainsi l'intensité de l'incorporation de $^{35}S$ dans une cellule à ses propriétés histochimiques.

*Résultats expérimentaux.* — Après administration de $^{35}S\text{-}SO_4Na_2$, les cellules ou groupes cellulaires qui présentent la plus forte concentration de $^{35}S$ sont colorables après oxydation au permanganate-sulfurique par l'A. F. G., le bleu Alcian à pH 0,2 et présentent une réaction positive à l'acide periodique-Schiff (*fig.* 1 et 2).

Après injection de $^{35}$S-méthionine on observe sur les histoautoradiographies une répartition hétérogène de la radioactivité due au $^{35}S$. Les

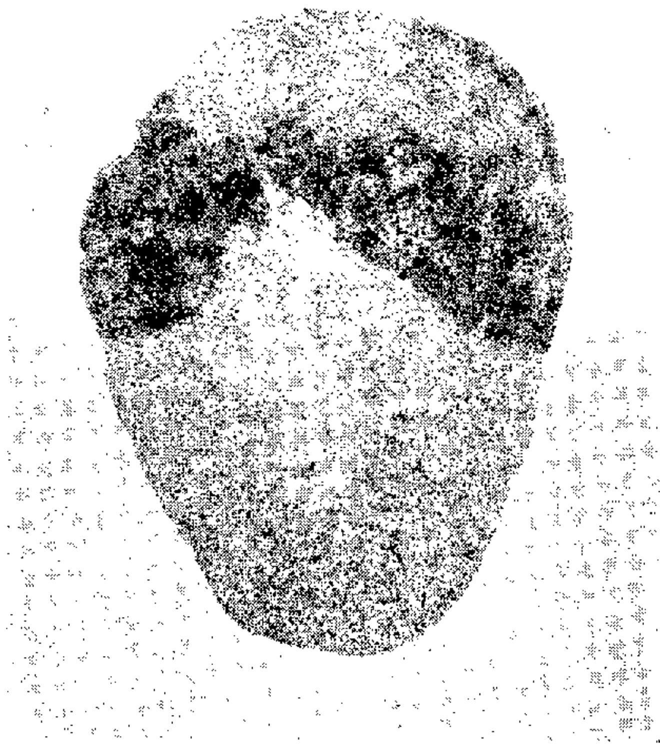


Fig. 1. — Histoautoradiographie d'une hypophyse de *Carassius auratus* après administration de $^{35}S-SO_4Na_2$.

Noter la présence de zones préhypophysaires fortement radioactives.

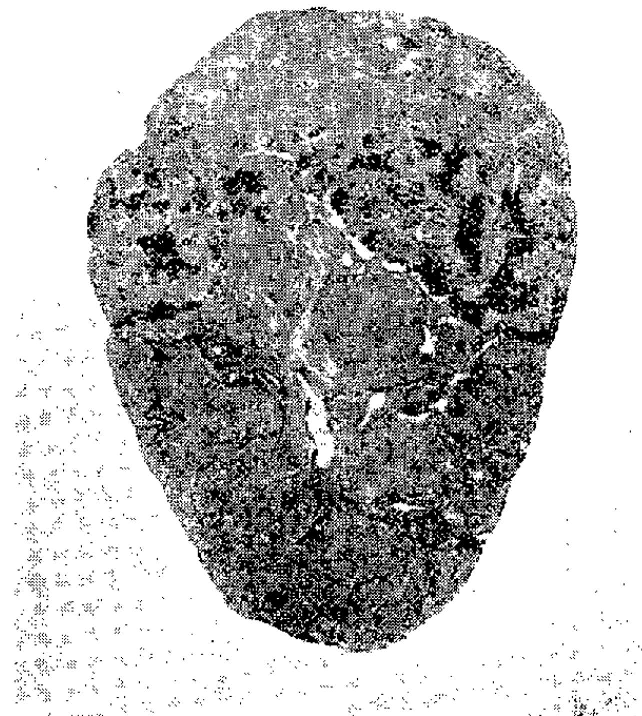


Fig. 2. — Même coupe que la fig. 1 après coloration à l'A. F. G. Toutes les zones fortement radioactives correspondent à des cellules riches en matériel A. F. G. +.

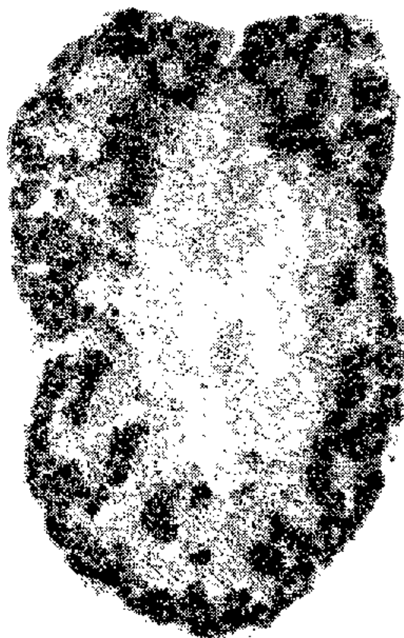


Fig. 3. — Histoautoradiographie d'une hypophyse de *Carassius auratus* après administration de $^{35}$S-mé thionine.

On observe une répartition hétérogène de la radioactivité.



Fig. 4. — Même coupe que la figure 3. Coloration à l'A. F. G.

Les zones faiblement radioactives sont celles qui renferment les cellules A. F. G. + : elles sont l'image négative des zones fortement radioactives montrées par la figure 1.

zones préhypophysaires faiblement radioactives correspondent à des cellules dont les propriétés histochimiques sont les suivantes : colorabilité, après oxydation au permanganate-sulfurique, par le bleu Alcian à pH 0,2 ou par l'A. F. G.; en outre réaction P. A. S. +, alors que les zones fortement radioactives se superposent à celles qui sont dépourvues de cellules à matériel A. F. G. + (*fig.* 3 et 4).

*Conclusion.* — De cette étude nous pouvons conclure que l'intensité de l'incorporation de $^{35}S$ dans les différents types cellulaires de la préhypophyse dépend de la forme chimique du $^{35}S$ administré.

En effet, après injection de $^{35}S$-$SO_4Na_2$, l'incorporation de $^{35}S$, intense dans les cellules ayant les propriétés histochimiques des cellules dites thyréotropes (P. A. S. +, A. F. G. +, bleu Alcian +), apparaît faible dans les autres zones de la préhypophyse.

Par contre, après administration de $^{35}S$-méthionine, les cellules riches en matériel A. F. G. +, à l'inverse des autres variétés cellulaires, présentent la plus faible incorporation de radiosoufre.

(*) Séance du 29 janvier 1962.
(1) Avec la collaboration technique de M^lle G. Gerlinger.
(2) M. Deminatti, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 329.
(3) M. Deminatti, *Path. Biol.*, 1961 (sous presse).

(*Institut d'Histologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg et Département des Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action exercée à distance par les gonades de l'embryon de Poulet cultivées* in vitro *sur des organes effecteurs.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Weniger**, présentée par M. Robert Courrier.

Des testicules gauches d'embryon de Poulet de 7 jours cultivés *in vitro* à des distances comprises entre 2,5 et 7 mm de gonades femelles de 7 à 11 jours, sans autre rapport avec elles que celui établi par le milieu de culture, sont encore féminisés. Explanté à 1 ou 2 mm des testicules de l'embryon dont lui-même provient, le canal de Muller de 7 jours régresse.

Au cours de leurs recherches sur l'intersexualité expérimentale des gonades embryonnaires de Canard cultivées *in vitro*, Ét. Wolff et K. Haffen ont observé qu'il n'était pas nécessaire que le testicule fût intimement uni à l'ovaire pour être féminisé ([1]). Dans un cas notamment, un pont conjonctif de 100 μ seulement unissait les deux gonades. Dans ces conditions, on pouvait se demander si en cas de séparation complète le testicule n'en serait pas moins féminisé.

D'autre part, on sait que les gonades agissent sur les canaux de Muller qui leur sont associés *in vitro*, les testicules les faisant régresser, les gonades femelles stimulant leur développement ([2]), ([3]). Ceci est-il encore vrai quand les gonades et les canaux de Muller ne sont plus au contact les uns des autres ? C'est à ces deux questions que je réponds dans la présente Note.

Matériel et méthode. — Gonades et canaux de Muller sont prélevés sur l'embryon de Poulet de la race Leghorn blanche et cultivés *in vitro* selon la méthode mise au point par Ét. Wolff et K. Haffen ([4]).

Résultats expérimentaux. — I. *Testicules cultivés à distance de gonades femelles.* — Une moitié de testicule gauche de 7 jours sert d'organe récepteur, tandis que l'autre moitié est cultivée comme témoin. Dans le détail, les conditions expérimentales ont été les suivantes :

| Demi-testicule cultivé à distance des gonades ♀. | Distance entre les gonades ♂ et ♀ (mm). | Nature et âge des gonades femelles. | |
|---|---|---|---|
| Moitié postérieure | 2,5 | 2 ovaires gauches | 7 jours |
| » antérieure | 3 | 2 » » | 7 » |
| » postérieure | 4 | 2 gonades droites | 9 » |
| » antérieure | 5 | Ovaire gauche | 9 » |
| » » | 6 | Gonade droite | 11 » |
| » postérieure | 7 | Ovaire gauche | 11 » |

Dans tous les cas, les demi-testicules cultivés à distance des gonades femelles sont féminisés. Examinés en lumière transmise après 5 jours de culture, ils présentent un cortex bien développé, ce que confirme l'examen histologique.

II *a*. *Canaux de Muller cultivés à distance de gonades femelles*. — Le canal de Muller femelle de 8 jours sert d'organe récepteur. Il est explanté, indifféremment droit ou gauche, à une distance comprise entre 0,5 et 3 mm des deux gonades de l'embryon dont lui-même provient. Dans tous les cas (sept), son développement est nettement stimulé au moment de la fixation, après 4 à 7 jours de culture; on voit des replis de l'épithélium.

II *b*. *Canaux de Muller cultivés à distance de testicules*. — Le canal de Muller mâle de 7 jours sert d'organe récepteur. Il est explanté, indifféremment droit ou gauche, à 1 ou 2 mm des deux testicules de l'embryon dont lui-même provient. Dans tous les cas (huit), il a commencé à régresser après 3 jours de culture; il est presque complètement régressé après 5 jours de culture, alors qu'en l'absence de testicules il se maintient.

CONCLUSION. — Le fait que les gonades de l'embryon de Poulet de 7 à 8 jours cultivées *in vitro* agissent à distance sur des organes effecteurs prouve que les hormones sécrétées par les gonades diffusent dans le milieu de culture.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 41, 1952, p. 184-207.

(2) ÉT. WOLFF, Y. LUTZ-OSTERTAG et K. HAFFEN, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1793-1795; Y. LUTZ-OSTERTAG, *Bull. Biol.*, 88, 1954, p. 333-412; D. SCHEIB-PFLEGER, *Bull. Biol.*, 89, 1955, p. 404-490.

(3) J.-P. WENIGER, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.* (sous presse).

(4) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396-1398.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

NUTRITION. — *Influence de diverses carences vitaminiques sur l'activité de la 5-nucléotidase*. Note (*) de M[lles] **Geneviève Lys** et **Thérèse Terroine** (¹), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Certaines avitaminoses modifient considérablement l'activité de la 5-nucléotidase qui est abaissée dans le foie par la carence en biotine ou celle en acide folique, augmentée dans le testicule par la carence en biotine ou le scorbut et enfin stimulée dans le cœur par le scorbut.

Encore peu nombreuses, les études relatives à l'influence des facteurs nutritionnels sur l'activité de la 5-nucléotidase, enzyme fondamentale du catabolisme nucléique, ont mis en évidence le contrôle exercé par certaines vitamines : thiamine (²), (³), pyridoxine et riboflavine (³).

Il a paru intéressant d'étendre ces investigations aux carences en biotine et en acide folique ainsi qu'au scorbut, car ces avitaminoses modifient déjà l'activité de la xanthine-oxydase qui intervient au stade ultime de la dégradation des substances nucléiques. L'obtention des trois différentes carences poussées jusqu'au stade aigu a été réalisée de façon suivante : introduction d'ovalbumine crue au taux de 30 % dans le régime du Rat mâle pris au sevrage (Wistar CF) pour la carence en biotine, addition de 500 mg d'aminoptérine par kilogramme de ration pour la carence folique étudiée chez le Rat mâle (Wistar CF) pesant 60 g au début, emploi d'un régime semi-synthétique à 30 % de caséine pour provoquer le scorbut chez le Cobaye mâle de variété tricolore expérimenté à partir du sevrage. Des lots témoins ont été constitués dans chaque cas par l'emploi de régimes parfaitement équilibrés soit administrés *ad libitum*, soit quantitativement ajustés au niveau d'ingestion des animaux en avitaminoses (témoins restreints). Il est ainsi possible de discriminer, dans le phénomène étudié, la part qui revient à la carence proprement dite et celle attribuable à la diminution d'appétit secondaire à toute avitaminose. L'activité de la 5-nucléotidase a été étudiée dans le testicule, particulièrement riche en cette enzyme, dans le foie qui est le siège principal des activités métaboliques et dans le myocarde du cobaye qui ne possède pas de 5-nucléotidase hépatique. Le pouvoir déphosphorylant de l'enzyme a été mesuré sur homogénat total puisque sur le plan nutritionnel, seule compte l'activité enzymatique globale. Nous avons utilisé la technique d'Ahmed et Reis (⁴) en prenant l'acide adénylique musculaire comme substrat.

De l'ensemble de nos résultats consignés dans le tableau (I), il ressort que :

1° L'activité de la 5-nucléotidase hépatique est diminuée par la carence en biotine : de 21 % si on l'exprime en milligrammes de foie frais, de 42 % si on la rapporte au foie entier. La carence en acide folique a les mêmes effets, la baisse d'activité étant respectivement de 32 % en concentration

TABLEAU I.

| Nature des régimes. | Durée de l'expérience (jours). | Poids des animaux (g) initial. | Poids des animaux (g) final. | Poids des organes (g). A. Foie. | Poids des organes (g). B. Testicules. |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | | | | | |
| Régime témoin restreint | 55 | 44 | 181 | 6,800 | 2,251 |
| Régime carencé en biotine | 55 | 45 | 116 | 5,007 | 1,161 |
| II. | | | | | |
| Régime témoin *ad libitum* | 13 | 61 | 126 | 5,572 | – |
| Régime témoin restreint | 13 | 62 | 113 | 4,847 | – |
| Régime carencé en acide folique | 13 | 63 | 87 | 4,768 | |
| III. | | | | C. Cœur. | |
| Régime témoin *ad libitum* | 18 | 205 | 295 | 0,804 | 0,477 |
| Régime témoin restreint | 18 | 200 | 245 | 0,628 | 0,328 |
| Régime scorbutique | 18 | 207 | 174 | 0,580 | 0,248 |

| Nature des régimes. | Ingesta (g sec/j). | Activité de la 5-nucléotidase évaluée en µg P/mg organe frais-h A. foie. | µg P/mg organe frais-h B. Testicules. | mg P/organe total-h A. Foie | mg P/organe total-h B. Testicules | (mg P/organe total-h)/Poids corporel × 100 A. Foie | (mg P/organe total-h)/Poids corporel × 100 B. Testicules. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | | | | | | | |
| Régime témoin restreint | 11 | 7,6 | 9,7 | 51,65 | 21,92 | 28,54 | 12,05 |
| Régime carencé en biotine | 11 | 6,0 | 12,1 | 30,08 | 14,05 | 25,92 | 12,11 |
| II. | | | | | | | |
| Régime témoin *ad libitum* | 10 | 8,76 | – | 48,90 | – | 38,81 | – |
| Régime témoin restreint | 6 | 8,78 | – | 42,55 | – | 37,66 | – |
| Régime carencé en acide folique | 6 | 6,0 | – | 28,55 | – | 32,81 | – |
| III. | | C. Cœur. | | C. Cœur. | | C. Cœur. | |
| Régime témoin *ad libitum* | 16 | 2,4 | 4,8 | 1,97 | 2,27 | 0,67 | 0,77 |
| Régime témoin restreint | 7 | 3,4 | 6,3 | 2,10 | 2,05 | 0,89 | 0,83 |
| Régime scorbutique | 7 | 5,1 | 8,20 | 2,97 | 2,03 | 1,69 | 1,16 |

relative et de 33 % pour l'organe entier. De plus, exprimé par unité de poids corporel, le capital 5-nucléotidasique du foie est réduit de 15 % dans la carence en acide folique.

2° Le scorbut stimule la 5-nucléotidase cardiaque : son activité par milligramme de tissu s'accroît de 100 %, le capital enzymatique du cœur augmente de 51 % et la part de ce capital en pourcentage du poids corporel, de 151 %.

3° La carence en biotine et le scorbut élèvent l'activité de la 5-nucléotidase du testicule respectivement de 24 et 72 %. Dans le scorbut, le capital enzymatique du testicule exprimé en unité de poids vif est augmenté de 54 %. La carence folique ayant souvent provoqué la mort des animaux avant que les testicules soient atteints, il n'en a pas été tenu compte dans le tableau.

4° La sous-alimentation légère qui accompagne la carence en biotine et en acide folique n'a pas d'effet propre sur l'activité de la 5-nucléotidase. Au contraire, la sévère restriction alimentaire qui caractérise le scorbut entre pour une part importante dans la stimulation de l'enzyme chez les cobayes carencés.

5° Sur le plan quantitatif, c'est le scorbut qui entraîne les variations les plus importantes d'activité de la 5-nucléotidase. La cause peut en être recherchée dans l'épuisement total des réserves de vitamine C et dans l'état hyponutritionnel de l'animal.

Les résultats précédents permettent d'établir les conclusions suivantes :

1° Les carences en biotine, en acide folique et le scorbut exercent une influence incontestable sur l'activité de la 5-nucléotidase.

2° Le sens et l'ampleur des variations de la 5-nucléotidase hépatique ne concordent pas systématiquement avec les caractères globaux du catabolisme nucléique dans les carences vitaminiques. En effet, la carence en biotine abaisse le taux d'excrétion urinaire d'allantoïne [Ricceri ([5]), T. Terroine ([6])]. Or, dans cette carence, l'activité de la 5-nucléotidase hépatique et le capital du foie en cette enzyme diminuent, mais la part qui revient à ce capital, en pourcentage du poids corporel, reste normale et ne peut donc contribuer à modifier le niveau de l'excrétion urinaire d'allantoïne. Par contre, la diminution de l'élimination d'allantoïne dans la carence folique [Ricceri ([7])] va entièrement de pair avec celle de la 5-nucléotidase.

3° Le mécanisme intime de l'influence des trois avitaminoses sur la 5-nucléotidase ne peut être dégagé sur la base de nos résultats. Ceux-ci permettent seulement de suggérer un contrôle sexuel, lui-même sous dépendance vitaminique, de l'activité de la 5-nucléotidase du testicule. En effet, ils mettent en évidence une corrélation entre l'hypofonctionnement du testicule et l'hyperactivité de la 5-nucléotidase de cet organe dans les carences vitaminiques. Les conséquences des variations du capital 5-nucléotidasique du foie, du cœur ou du testicule sur les activités métaboliques et fonctionnelles respectives de ces différents organes restent également totalement hypothétiques.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles L. F. Buisson et S. Miguet.

(2) D. Naidoo et O. E. Pratt, *Biochem. Biophys. Acta*, 15, 1954, p. 291-292.

(3) T. Terroine, *Arch. Sc. Physiol.*, 15, 1961, p. 167-199.

(4) Z. Ahmed et J. L. Reis, *Biochem. J.*, 69, 1958, p. 386.

(5) G. Ricceri, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 34, 1958, p. 718-722.

(6) T. Terroine, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 215-227.

(7) G. Ricceri, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 32, 1956, p. 277-281.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur un système de répression thermosensible chez le bactériophage λ d'*Escherichia coli [1]. Note (*) de M^me **Raquel Sussman** et M. **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

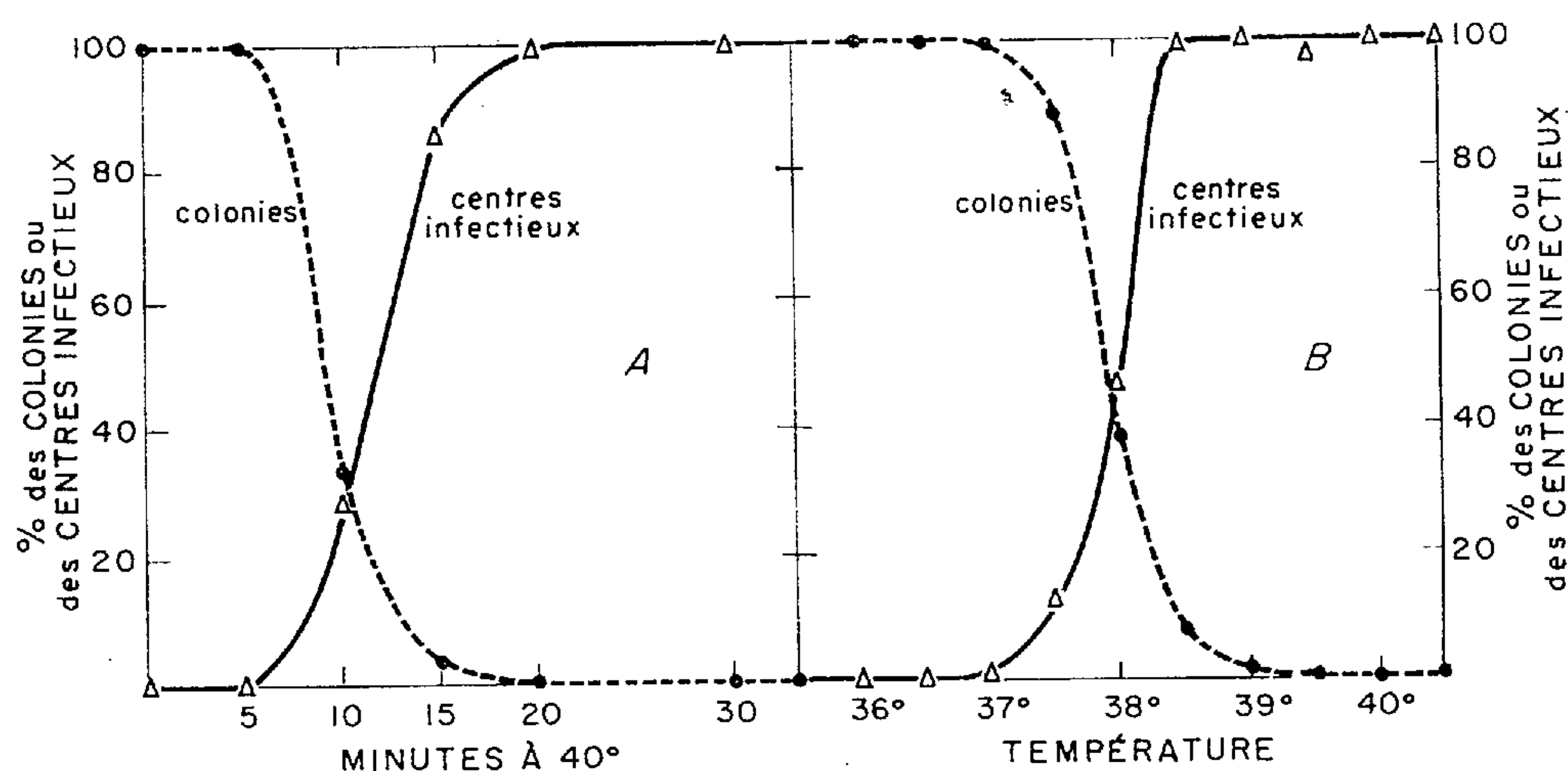
A partir d'un mutant non inductible du phage λ, un nouveau mutant a été isolé qui lysogénise à 32° mais non à 40°. Les bactéries lysogènes isolées et cultivées à 32° se lysent en produisant du phage lorsqu'on les maintient une heure à 40°.

L'immunité des bactéries lysogènes, c'est-à-dire l'inhibition des fonctions virales du prophage ou du matériel génétique de phages homologues surinfectants, est assurée par un système de répression spécifique analogue à celui qui règle le taux de synthèse de nombreuses enzymes [2]. Cette conclusion a été obtenue notamment grâce à l'étude d'un mutant du phage λ non inductible ($ind^-$) par la lumière ultraviolette (UV) [3]. La mutation $ind^-$ affecte la région $C_I$ du phage λ et l'allèle $ind^-$ est dominant sur l'allèle sauvage $ind^+$. En outre, l'infection, par des mutants $ind^-$, d'*Escherichia coli* K 12 (λ $ind^+$) préalablement irradiés, inhibe le développement du prophage λ $ind^+$. Cette propriété inhibitrice des mutants $ind^-$ est indépendante du reste du génotype du phage à l'exception du caractère $C_I$ : la majorité des mutants clairs ($C_I$) des phages λ $ind^-$ ne sont plus inhibiteurs. La synthèse du répresseur est donc gouvernée par le locus $C_I$.

Cette conclusion est confirmée par l'étude d'un mutant $C_I$ particulier du phage λ $ind^-$ qui, sur les bactéries sensibles, forme des plages troubles à 32° et claires à 40°. Cette mutation ($C_{I857}$) est située vers le milieu du locus $C_I$. Le double mutant $ind^- C_{I857}$ peut lysogéniser à 32° mais non à 40°. De même, le développement du phage chez les bactéries K 12 ($\lambda^+$) irradiées, puis infectées par le double mutant, est inhibé à 32° mais non à 40°.

Les bactéries lysogènes (λ $ind^+ C_{I857}$) isolées et cultivées à 32°, puis maintenues à 40° se lysent après 1 h en libérant environ 100 phages par bactérie. Pour déterminer le temps nécessaire pour que se produise la réaction irréversible responsable de cette induction thermique, une population de ces bactéries cultivées à 32° est diluée à 40° à temps 0 et après des temps variables des échantillons sont dilués à 32°, étalés en présence de bactéries indicatrices et maintenus à 32° (*fig.* A). On constate qu'après 5 mn à 40°, la fraction des bactéries produisant du phage augmente progressivement et atteint 100 % à 20 mn. La zone de température critique est étroite comme le montre l'expérience représentée sur la figure B. Des échantillons d'une culture à 32° sont, à temps 0, dilués dans une série de tubes placés à différentes températures de 35 à 41°. Après 20 mn, des échantillons sont dilués à 32°, étalés en présence de

bactéries indicatrices et maintenus à 32°. La fraction des bactéries productrices qui est d'environ 1 % à 37° atteint 100 % à 38°,5. En outre, chez des bactéries maintenues à la température non inductrice de 36°, l'addition d'urée 0,5 M, qui exerce une action thermomimétique ([4]), induit le développement du phage dans plus de 80 % de la population. Des températures comprises entre 38 et 45° n'ont aucun effet inducteur, ni sur le type sauvage $\lambda^+$, ni sur le mutant $\lambda$ *ind*⁻. Chez les bactéries doublement lysogènes ($\lambda$ *ind*⁻ $C_{I857}$) ($\lambda$ *ind*⁺ $C_I^+$), chacun des systèmes de répression peut suppléer l'autre, car ni l'irradiation à basse température, ni une haute température sans irradiation n'ont d'effet. La production de phages n'est induite que si les bactéries sont irradiées *et* maintenues à 40°.




Des bactéries lysogènes ($\lambda$ *ind*⁻ $C_{I857}$) sont cultivées en bouillon à 32°. A. A $t = 0$, la culture est diluée dans du bouillon à 40°. A des temps variables, des échantillons sont dilués à 32° et étalés, d'une part sur gélose (pour dénombrer les bactéries formant une colonie), d'autre part sur gélose en présence de bactéries indicatrices (pour dénombrer les bactéries formant du phage). Les boîtes sont maintenues 15 h à 32°. Abscisses : temps passé à 40° en minutes; ordonnées : fraction des bactéries formant respectivement des colonies ou des phages. B. A $t = 0$, des échantillons de la culture sont distribués dans des tubes placés à des températures de 35 à 41°. A 20 mn, des échantillons sont dilués dans du milieu à 32° et étalés comme dans A. Abscisses : températures; ordonnées : fraction des bactéries formant respectivement des colonies ou des phages.

La thermosensibilité du système de répression du double mutant *ind*⁻ $C_{I857}$ ne semble pas due à une inactivation du répresseur à haute température comme il a été suggéré pour un mutant du système β-galactosidase ([5]). En effet, des bactéries auxotrophes lysogènes ($\lambda$ *ind*⁻ $C_{I857}$), carencées en un acide aminé ou en pyrimidines, placées pendant 30 mn à 41° dans un milieu non nutritif, puis diluées à 32° en milieu complet, ne produisent pas de phage. Il faut donc admettre, soit que la *synthèse* du répresseur est affectée à haute température, soit que l'accumulation des deux mutations *ind*⁻ et $C_{I857}$ sur le locus $C_I$ modifie l'interaction répresseur-opérateur, le « point de fusion » du complexe étant abaissé.

Le prophage mutant se comporte donc comme un facteur létal pour la bactérie-hôte à haute mais non à basse température. L'étude de ce mutant apporte une preuve nouvelle que la répression spécifique des fonctions virales chez les bactéries lysogènes est entièrement déterminée par un gène régulateur ($C_{I}$) du phage.

(*) Séance du 12 février 1962.

(¹) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » et de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(²) F. Jacob, *The Harvey Lectures*, séries 54, 1958-1959, p. 1-39; F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318-356.

(³) F. Jacob et A. Campbell, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3219.

(⁴) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 771.

(⁵) T. Horiuchi, S. Horiuchi et A. Novick, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 703-704.

(*Service de Génétique microbienne de l'Institut Pasteur.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'extrait d'embryon diplopode-4 inhibe la croissance des ébauches cartilagineuses normales cultivées* in vitro. Note (*) de Mmes **Madeleine Kieny** et **Ursula K. Abbott**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans leur étude sur le comportement *in vitro* des tibiotarses achondroplasiques Creeper, Wolff et Kieny [1] ont montré que les ébauches cartilagineuses Creeper s'allongent moins que les ébauches normales allélomorphes. De plus, ces auteurs ont montré que l'extrait d'embryon Creeper contient un facteur qui freine la croissance des tibiotarses normaux et que, par contre, l'extrait d'embryon normal stimule la croissance des tibiotarses Creeper.

Nous avons étudié récemment une autre malformation héréditaire qui affecte aussi le zeugopode de la patte, la diplopodie-4 liée au sexe [2], [3]. Explanté *in vitro*, le tibiotarse diplopode-4 s'allonge moins que le tibiotarse normal. Le péroné diplopode, au contraire, effectue, en culture, une croissance supérieure à celle du tibiotarse mutant et même à celle du péroné normal.

Nous nous sommes demandé si l'extrait d'embryon diplopode est aussi capable de freiner la croissance des ébauches cartilagineuses normales et si, par contre, l'extrait d'embryon normal peut stimuler la croissance des ébauches diplopodes. L'action freinatrice de l'extrait d'embryon diplopode se limitera-t-elle au tibiotarse; la croissance du péroné sera-t-elle stimulée par le même extrait d'embryon diplopode ?

Le croisement de poules normales de race Leghorn blanche avec des coqs de constitution génétique (*dp* +) donne la descendance suivante :

| Génotype. | Phénotype. | Sexe. |
|---|---|---|
| *dp*— | Diplopode | ♀♀ |
| + — | Normal | ♀♀ |
| *dp*+ | » | ♂♂ |
| + + | » | ♂♂ |

Puisque la diplopodie-4 est récessive et liée au sexe, tous les embryons de phénotype diplopode sont femelles et ont la constitution génétique (*dp* —). L'extrait d'embryon normal a été préparé à partir d'embryons femelles (+—) afin de limiter au gène *dp* la différence entre l'extrait d'embryon diplopode et l'extrait d'embryon normal et, en plus, afin d'éviter des complications éventuelles dues à la présence tantôt d'un, tantôt de deux chromosomes X. L'extrait d'embryon normal comme l'extrait d'embryon diplopode a été préparé à partir d'embryons de 9 jours d'incubation. Des tibiotarses et des péronés ont été prélevés sur des embryons diplopodes (*dp* —) et normaux (*dp* +, ++ et +—) de 6 jours

et demi d'incubation et ont été cultivés pendant 7 jours selon la méthode de culture d'organes de Wolff et Haffen ([4]). Les milieux de culture ont la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Gélose à 1 % dans du liquide de Gey .............. | 7 parties |
| Liquide de Tyrode pénicilliné ...................... | 3 » |
| Extrait d'embryon diplopode ou normal .............. | 2 » |
| Plasma de poulet (Difco) ........................... | 1 partie |

Pour chaque embryon, l'une des ébauches cartilagineuses a été cultivée sur un milieu à base d'extrait d'embryon diplopode alors que l'ébauche controlatérale a été explantée en présence d'extrait d'embryon normal. On a prélevé les tibiotarses et les péronés sur 12 embryons diplopodes et sur 36 embryons normaux de même ascendance. Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau I.

Sur le milieu « diplopode », la croissance des ébauches cartilagineuses diplopodes et normales est inférieure à celle qu'on observe sur le milieu « normal ». Dans le cas des ébauches normales, la différence est statistiquement hautement significative; dans le cas des ébauches diplopodes, la comparaison étant fondée sur un plus petit nombre d'explants, la différence n'est pas significative, bien qu'elle indique aussi une croissance moindre sur le milieu « diplopode ». Sur les deux milieux, le taux de croissance des tibiotarses diplopodes est inférieur à celui des tibiotarses normaux.

*Conclusions.* — Ces résultats démontrent que l'extrait d'embryon diplopode freine la croissance du tibiotarse normal. Il ne stimule nullement la croissance du péroné; bien au contraire, le péroné est aussi sensible à l'action freinatrice de l'extrait d'embryon diplopode que le tibiotarse normal. L'extrait d'embryon normal améliore la croissance des ébauches cartilagineuses diplopodes; cependant, cette amélioration n'est pas statistiquement significative.

TABLEAU I.

*Croissance de tibiotarses et de péronés diplopodes-4 et normaux sur des milieux contenant de l'extrait d'embryon diplopode ou de l'extrait d'embryon normal.*

| Génotype de l'extrait d'embryon. | Phénotype des explants. | Ébauches cartilagineuses. | Nombre de paires. | Taux de croissance moyenne (%). | Valeur de P. |
|---|---|---|---|---|---|
| Normal | Normal | Tibiotarse | 36 | 60 | $< 0,01$ |
| Diplopode | » | » | | 45 | |
| Normal | » | Péroné | 36 | 87 | $< 0,01$ |
| Diplopode | » | » | | 66 | |
| Normal | Diplopode | Tibiotarse | 12 | 53 | $0,05 < P < 0,1$ |
| Diplopode | » | » | | 41 | |
| Normal | » | Péroné | 12 | 111 | $0,4 < P < 0,5$ |
| Diplopode | » | » | | 98 | |

Dans les embryons diplopodes, le développement du tibia est considérablement inhibé. On sait, d'après les expériences de Hampé ([5]), que le tibia exerce, dans l'embryon normal, une action inhibitrice sur le développement du péroné. On sait que, chez l'embryon diplopode, cette inhibition est levée et que le péroné peut acquérir ainsi une longueur inaccoutumée et s'articuler avec le tarse. Mais par la suite, ce même péroné, non inhibé aux jeunes stades, reste sensible à l'action freinatrice de l'extrait d'embryon diplopode.

Ces résultats posent la question de savoir si l'action freinatrice de l'extrait d'embryon diplopode sur la croissance des ébauches cartilagineuses normales est due à la présence d'un facteur inhibiteur ou à l'absence d'une substance essentielle pour la croissance du cartilage.

(*) Séance du 12 février 1962.

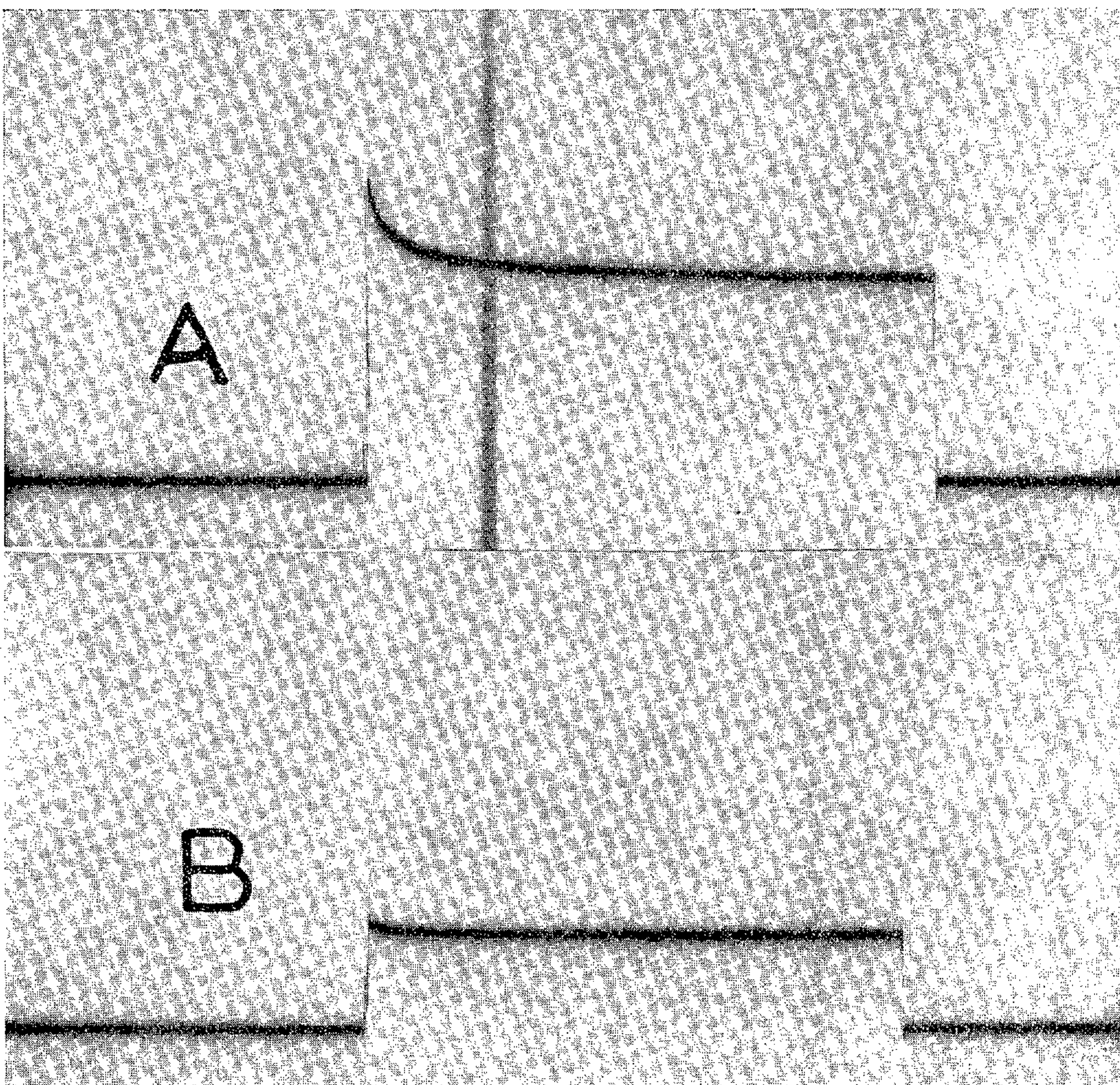
([1]) Ét. Wolff et M. Kieny, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1089.
([2]) U. K. Abbott et M. Kieny, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1863.
([3]) M. Kieny et U. K. Abbott, *Dev. Biol.*, 1962 (sous presse).
([4]) Ét. Wolff et K. Haffen, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.
([5]) A. Hampe, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 48, 1959, p. 345.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du C. N. R. S. et du Collège de France et Poultry Husbandry Department, University of California, Davis, U. S. A.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *La couche double échangeuse d'ions, modèle de membrane biologique.* Note (*) de M. **Pierre Carricaburu**, présentée par M. Léon Binet.

Si l'on place au contact une couche de résine échangeuse d'anions et une couche de résine échangeuse de cations, on observe que la membrane ainsi constituée jouit de certaines des propriétés électriques des membranes vivantes. En effet, la membrane placée entre deux solutions électrolytiques identiques, fait naître une différence de potentiel. D'autre part, sa résistance est fortement capacitive dans le sens de la dépolarisation, purement ohmique ou faiblement capacitive dans le sens de l'hyperpolarisation. La membrane n'obéit pas à la loi d'Ohm.

On sait l'intérêt que présente pour la compréhension des phénomènes physicochimiques des êtres vivants, la réalisation de modèles jouissant de certaines propriétés des tissus vivants. Nous avons cherché à réaliser une membrane possédant les caractéristiques électriques des membranes




En A, courant de dépolarisation. En B, courant d'hyperpolarisation.

vivantes que nous avions étudiées [1]. Nous avons mis au contact une membrane Permaplex A et une membrane Permaplex C. Il s'agit de membranes de résine échangeuse d'ions fabriquée par *The British Drug Houses* Ltd., le type A échangeant les anions et le type C les cations. Placée entre deux solutions normales de chlorure de potassium, la couche double fait naître une différence de potentiel d'environ 500 à 550 mV, le Permaplex C étant négatif. Cette tension reste constante 1 h, puis décroît lentement jusqu'à zéro par suite de l'imbibition par l'eau.

En ce qui concerne la résistance, nous avons appliqué à notre membrane, par l'intermédiaire d'électrodes impolarisables, des échelons rectangulaires de courant d'une durée de 5 s et de tension comprise entre 2 et 6 V. Nous appelons tension de dépolarisation une tension opposée à la tension fournie par la membrane, c'est-à-dire telle que le pôle positif de la source soit connecté au Permaplex C. La tension d'hyperpolarisation s'obtient évidemment par interversion des polarités. La figure 1 A montre une tension de dépolarisation de 4 V. On observe un effet capacitif très marqué. En 1 B, nous voyons une tension d'hyperpolarisation de 4 V. L'effet capacitif est très faible et l'intensité est deux fois plus faible. La membrane montre donc, tout comme les membranes vivantes [2], un fort effet redresseur, un fort effet capacitif dans le sens de la dépolarisation, un très faible effet capacitif dans le sens de l'hyperpolarisation.

(*) Séance du 12 février 1962.

[1] P. CARRICABURU, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1543.

[2] L. GOUGEROT, J. CHANTEUR et F. GREMY, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1679.

(*Laboratoire de Physique, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Dakar.*)

BIOCHIMIE. — *Préparation de l'haptoglobine de Lapin et de l'haptoglobine de Cheval.* Note de M[lle] **Annette Marnay** et M. **Max-F. Jayle**, présentée par M. Léon Binet.

La méthode de préparation des haptoglobines humaines par chromatographie sur DEAE-cellulose mise au point par M. Steinbuch a été adaptée à la préparation des haptoglobines de Lapin et de Cheval.

L'haptoglobine est une globuline $\alpha_2$ qui a été obtenue à l'état de pureté à partir de sérum humain ou de liquide d'ascite humain [1]. Cette protéine existe également dans tous les sérums de Mammifères. Ce travail a eu pour but d'isoler l'haptoglobine de Lapin et l'haptoglobine de Cheval.

Il est actuellement établi que l'haptoglobine des animaux ne présente à l'électrophorèse en gel d'amidon qu'une seule bande au niveau des $\alpha_2$ rapides; elle se comporte donc comme l'haptoglobine humaine des sujets homozygotes 1-1 (Hp 1-1).

Cette analogie est confirmée par la zone de précipitation saline : l'Hp 1-1 est précipitée par le sulfate d'ammonium aux concentrations comprises entre 2,2 et 2,5 M, les haptoglobines de Lapin et de Cheval entre 2,1 et 2,4 M alors que les Hp 2-1 et 2-2 humaines précipitent entre 1,7 et 2,2 M. Mais les produits obtenus par cette méthode à partir de sérums animaux sont des mélanges plus hétérogènes que ceux qu'on obtient avec le sérum humain; leur purification ultérieure est donc plus difficile.

Par ailleurs, les haptoglobines animales se sont révélées plus fragiles que les haptoglobines humaines, ce qui interdit pratiquement l'usage des solvants organiques pour leur purification.

Aussi avons-nous préféré utiliser une méthode chromatographique pour préparer l'haptoglobine de Lapin et celle de Cheval. Nous avons adapté au sérum de ces animaux la méthode de chromatographie sur DEAE-cellulose, mise au point pour les haptoglobines humaines par M. Steinbuch [2]; cette technique permet de fixer sur la DEAE-cellulose les globines $\alpha_1$ et $\alpha_2$ à l'exclusion des autres fractions protéiques, puis d'éluer l'haptoglobine humaine à un état de pureté élevé (85 %).

1. Pour la fixation de l'haptoglobine sur la DEAE-cellulose, nous avons utilisé le même mode opératoire que pour l'haptoglobine humaine. La DEAE-cellulose est agitée pendant plusieurs heures avec un tampon acétoacétique de molarité 0,03 M et au pH 5.

Le sérum est amené à un pH de 5, puis dilué de façon à ce que sa concentration moléculaire soit égale à 0,03 M. Une partie des $\gamma$-globulines précipite. Après filtration, le sérum est versé sur la colonne de DEAE-cellulose. L'haptoglobine est entièrement fixée ainsi que la céruloplasmine et une grande partie des globulines $\alpha_2$ lentes et des globulines $\alpha_1$. Le complexe

haptoglobine-hémoglobine, s'il s'en trouve une petite quantité dans le sérum, n'est pas fixé.

Nous utilisons 3 à 4 g de DEAE-cellulose pour 100 ml de sérum.

2. L'élution s'opère en maintenant le pH constant et avec des solutions tampons de molarité croissante. Les concentrations nécessaires varient avec chaque espèce animale.

*a*. Dans le cas du sérum de Lapin, après un lavage avec une solution tampon de faible molarité (0,08 M), l'haptoglobine est éluée avec une solution 0,15 M. Si le lavage préalable a été suffisant, on obtient d'emblée une solution d'haptoglobine pratiquement pure, susceptible de se combiner en totalité avec l'hémoglobine.

Cette protéine, de même que son complexe avec l'hémoglobine, donne une seule bande à l'électrophorèse en gel d'amidon; elle est donc homogène au regard de ce critère.

Le rendement peut atteindre 75 % par rapport au sérum initial. Il est toutefois nécessaire pour obtenir un bon rendement d'opérer avec un sérum suffisamment riche en haptoglobine. Si la teneur initiale est faible, les solutions d'haptoglobine éluées sont peu concentrées. Il est préférable dans ce cas d'opérer sur la fraction précipitée au sulfate d'ammonium entre 2,1 et 2,4 M. La solution obtenue est dialysée, puis on pratique la chromatographie dans les mêmes conditions qu'avec le sérum.

D'autre part, il est préférable d'utiliser des sérums frais; avec les sérums congelés, la séparation de l'haptoglobine et de la céruloplasmine s'est révélée beaucoup plus difficile.

*b*. Pour l'haptoglobine de Cheval, l'élution doit se faire dans des limites très étroites de concentration, aux environs de 0,125 M. La solution obtenue peut contenir de petites quantités de deux ou trois fractions d'$\alpha$-globulines. Dans ce cas, un second passage sur DEAE-cellulose permet d'éliminer presque complètement ces impuretés, mais le rendement final est évidemment diminué. Il ne dépasse pas 50 %, très supérieur ainsi toutefois à ce qu'on obtient par les méthodes de relargage.

*Conclusion*. — La méthode de préparation de l'haptoglobine sur DEAE-cellulose, mise au point par M. Steinbuch pour les haptoglobines humaines peut s'appliquer avec quelques variantes, à l'haptoglobine de Lapin et à celle de Cheval. Dans les deux cas, on obtient ces haptoglobines à un très haut état de pureté.

(1) G. HERMAN-BOUSSIER, J. MORETTI et M. F. JAYLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 817-835.

(2) B. S. BLUMBERG, *Proc. Soc. Exp. Med.*, 104, 1960, p. 25-28.

(3) M. STEINBUCH, *Nature*, 190, 1961, p. 1121.

*(Laboratoire de Chimie, Faculté de Médecine, Paris.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Répartition intracellulaire de la DPN-kinase et de la TPN-phosphatase* (1). Note (*) de M. **Pierre-V. Vignais**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La DPN-kinase et la TPN-phosphatase (1) sont impliquées dans l'interconversion des deux coenzymes : DPN (2) et TPN. Leur répartition dans les différentes fractions subcellulaires isolées à partir d'homogénats de foie de Rat a été déterminée. La DPN-kinase est présente à la fois dans les mitochondries et dans la fraction des homogénats non sédimentable à 100 000 g pendant 30 mn. La TPN-phosphatase a été trouvée essentiellement dans les mitochondries.

Le TPN (2) est synthétisé à partir du DPN selon la réaction suivante catalysée par la DPN-kinase (3), (4) : DPN + ATP → TPN + ADP; réciproquement, le TPN est déphosphorylé en DPN par une phosphomonoestérase selon la réaction TPN → DPN + $P_i$ (5). Katchman et coll. (6) ont montré que la synthèse et la dégradation enzymatique du TPN étaient réalisées dans des préparations de cyclophorase de rein de Lapin. En fait, les préparations de cyclophorase ne sont pas homogènes quant à la nature des particules qu'elles contiennent. La phosphorylation du DPN en TPN (7) et la déphosphorylation du TPN en DPN (8) ont été également mises en évidence dans des mitochondries de foie de Rat. L'objet de cette Note est de préciser la répartition de la DPN-kinase et de la TPN-phosphatase dans les différentes fractions subcellulaires isolées par centrifugation fractionnée à partir d'homogénats de foie de Rat : noyaux, mitochondries, microsomes et fraction non sédimentable à 100 000 g pendant 30 mn.

*Matériel et méthodes.* — Les mesures d'activité enzymatique ont été faites sur des extraits aqueux de poudre acétonique de noyaux, de mitochondries, et de microsomes de foie de Rat ainsi que sur les protéines totales de la fraction des homogénats non sédimentable à 100 000 g. Les noyaux et mitochondries sont préparés selon Hogeboom à partir d'homogénat de foie (9). Les microsomes sont obtenus par centrifugation à 100 000 g pendant 30 mn à + 2°. Les protéines contenues dans le surnageant sont précipitées par le sulfate d'ammonium à saturation. Les noyaux, mitochondries et microsomes sont déshydratés par de l'acétone refroidie et desséchés sous vide. Les poudres correspondantes ainsi obtenues, dites « poudres acétoniques », sont extraites pendant 6 h à + 2° par une solution 0,02 M de bicarbonate. Après dialyse, les extraits sont mis en incubation pendant 30 mn à 30° soit dans un milieu contenant à la fois ATP et DPN (détermination de l'activité de la DPN-kinase), soit dans un milieu contenant du TPN (détermination de l'activité de la TPN-phosphatase). Les incubations sont arrêtées par addition d'acide trichloracétique et les protéines dénaturées éliminées par centrifugation; dans le surnageant neutralisé on dose le TPN et le DPN formés (10). Les activités spécifiques de la DPN-kinase et de la TPN-phosphatase sont évaluées

d'après les quantités de TPN ou de DPN formés par milligramme d'azote et par heure. La quantité de protéines dans les extraits de poudre acétonique est déterminée par la méthode du biuret ([11]) en utilisant la sérumalbumine comme référence (N = protéine/6,2).

TABLEAU I.

*Répartition de la DPN-kinase et de la TPN-phosphatase dans les différentes fractions subcellulaires d'un homogénat de foie de Rat.*

| Expérience n° | Préparation. | DPN-kinase (mμmoles TPN/h/mg N). | TPN-phosphatase mμmoles DPN/h/mg N). |
|---|---|---|---|
| 1. | Noyaux | 18 | 11 |
| | Mitochondries | 30 | 290 |
| | Microsomes | 0 | 23 |
| | Surnageant | 36 | 0 |
| 2. | Noyaux | 15 | 10 |
| | Mitochondries | 38 | 580 |
| | Microsomes | 13 | 13 |
| | Surnageant | 40 | 7 |

Conditions : *DPN-kinase* : 3 μmoles ATP, 1 μmole DPN, 5 μmoles $MgCl_2$, 20 μmoles tampon « Tris » et extrait enzymatique; pH final : 7,3; volume final : 0,7 ml. Incubation : 30 mn à 30°. *TPN-phosphatase* : 1 μmole TPN, 5 μmoles $MgCl_2$, 20 μmoles tampon « Tris » et extrait enzymatique; pH final : 7,3; volume final : 0,7 ml. Incubation : 30 mn à 30°.

*Résultats.* — L'activité de la DPN-kinase est surtout localisée dans les mitochondries et dans la fraction de l'homogénat non sédimentable à 100 000 g pendant 30 mn (tableau I). Par contre, seules les mitochondries possèdent une activité phosphatasique notable vis-à-vis du TPN. En somme, les mitochondries contiennent deux enzymes capables respectivement de transformer le DPN en TPN et de déphosphoryler le TPN en DPN. En raison de la coexistence des deux enzymes dans les mitochondries, une partie du TPN synthétisé par l'intermédiaire de la DPN-kinase est dégradée en DPN; ceci suggère que l'activité de la DPN-kinase *mesurée* dans les mitochondries est en fait inférieure à l'activité *réelle*.

TABLEAU II.

*Séparation de la DPN-kinase et de la TPN-phosphatase dans un extrait de « poudre acétonique » de mitochondries de foie de Rat.*

| Fraction enzymatique. | DPN-kinase. Activité spécifique (*). | DPN-kinase. Activité totale. | TPN-phosphatase. Activité spécifique (*). | TPN-phosphatase. Activité totale. |
|---|---|---|---|---|
| Extrait mitochondrial initial (12,6 mg N) | 40 | 504 | 310 | 3 906 |
| Extrait du précipité obtenu par la protamine (3,5 mg N) | 320 | 1 120 | 60 | 210 |

(*) Activité spécifique : mμmoles TPN ou DPN formé/h/mg azote à 30°.
Mêmes conditions que dans le tableau I.

La DPN-kinase a été partiellement purifiée à partir de l'extrait de « poudre acétonique » de mitochondries suivant la méthode de Wang (11) qui élimine en grande partie la TPN-phosphatase : à un volume d'extrait de « poudre acétonique » on ajoute deux volumes de sulfate de protamine à 0,2 %; le précipité obtenu est traité par une solution 0,2 M d'acétate de sodium. L'étape de purification par le sulfate de protamine augmente l'activité spécifique de la DPN-kinase de huit fois et son activité totale de deux fois (tableau II). Cette dernière augmentation est vraisemblablement due à l'élimination d'une grande partie de la phosphatase responsable de l'hydrolyse du TPN (tableau II).

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) Le terme TPN-phosphatase, a été adopté par commodité; en fait il n'est pas démontré que cette phosphatase soit impliquée spécifiquement dans la déphosphorylation du TPN en DPN.

(2) Sigles : DPN et TPN, di- et tri-phosphopyridine nucléotide; ADP et ATP, acides adénosine di- et tri-phosphorique; $P_i$, orthophosphate; Tris, tri (hydroxy) méthylaminométhane.

(3) A. KORNBERG, *J. Biol. Chem.*, 182, 1950, p. 805.

(4) T. P. WANG et N. O. KAPLAN, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 311.

(5) N. O. KAPLAN, S. P. COLOWICK et M. M. CIOTTI, *J. Biol. Chem.*, 194, 1952, p. 579.

(6) B. KATCHMAN, J. J. BETHEIL, A. I. SCHEPARTZ et D. R. SANADI, *Arch. Biochem. Biophys.*, 34, 1951, p. 437.

(7) P. V. VIGNAIS et P. M. VIGNAIS, *Biochim. Biophys. Acta*, 47, 1961, p. 515.

(8) L. M. BIRT et W. BARTLEY, *Biochem. J.*, 75, 1960, p. 303.

(9) G. H. HOGEBOOM, *in Methods in Enzymology*, 1, 1955, p. 16.

(10) M. M. CIOTTI et N. O. KAPLAN, *in Methods in Enzymology*, 3, 1957, p. 890.

(11) A. G. GORNALL, C. J. BARDAWILL et M. M. DAVID, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 751.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Alger.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude chimique comparée des séromucoïdes « totaux » du sang de divers Mammifères.* Note (*) de MM. **Jean Montreuil, René Seynave**, Mlle **Maria-Céleste Bastos Cabrita de Souza** et M. **Daniel Hivet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La composition en oses, osamines et acides sialiques des séromucoïdes totaux du sérum de divers Mammifères a été déterminée et les résultats ont été comparés; ils montrent des différences notables, portant en particulier sur les teneurs en oses et en acides sialiques des séromucoïdes.

La composition en oses, en osamines et en acides sialiques des séromucoïdes « totaux » du sang humain a fait l'objet de nombreuses études qui ont principalement permis de préciser la teneur moyenne du sérum en chacun de ces glucides et d'étudier ses variations dans différentes affections. Nous avons étendu ces recherches aux séromucoïdes « totaux » des sangs de divers Mammifères (Homme, Bœuf, Cheval, Mouton, Porc, Veau) afin de comparer leur composition chimique et de fournir des bases solides à des recherches plus poussées sur la chimie de ces composés et sur leurs variations pathologiques.

Les protéines du sérum ont été préparées par une précipitation éthanolique, suivie de plusieurs lavages des précipités avec de l'éthanol, puis avec de l'acétone. Après séchage, le poids de chacun des précipités a été déterminé et la composition en glucides totaux a été précisée : les *oses* par la méthode à l'orcinol de Tillmans et Philippi [1] modifiée par Rimington [2]; les *osamines* par la méthode d'Elson et Morgan [3] modifiée par Belcher et al. [4]; les *acides sialiques* par la méthode à la diphénylamine de Niazi et State [5] modifiée par Werner et Odin [6]. Les *oses* constituant les séromucoïdes totaux ont été identifiés et dosés par la méthode de chromatographie quantitative sur papier de Montreuil et Scheppler [7], les *acides sialiques* par la méthode de Svennerholm et Svennerholm [8], les hexosamines par la méthode de chromatographie sur échangeurs de cations de Gardell [9].

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II. Ils nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

Tableau I.

*Composition en oses, osamines et acides sialiques des protéides totaux du sérum de divers Mammifères*

(en grammes pour 100 g de protéides, ± écart-type).

| Espèces. | Oses. | Osamines. | Acides sialiques. | $\frac{\text{Oses}}{\text{Acides sialiques}}$. | $\frac{\text{Oses}}{\text{Osamines}}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| Homme (*).... | 1,58 | 1,09 | 0,87 | 1,8 | 1,45 |
| Bœuf........ | 1,62 ± 0,10 | 0,91 ± 0,06 | 0,94 ± 0,15 | 1,75 ± 0,18 | 1,78 ± 0,13 |
| Veau......... | 1,67 ± 0,15 | 0,92 ± 0,06 | 1,22 ± 0,17 | 1,37 ± 0,06 | 1,81 ± 0,08 |
| Cheval....... | 1,69 ± 0,12 | 1,04 ± 0,07 | 0,92 ± 0,13 | 1,86 ± 0,07 | 1,63 ± 0,10 |
| Jument...... | 1,82 ± 0,12 | 1,05 ± 0,06 | 0,92 ± 0,08 | 1,99 ± 0,10 | 1,76 ± 0,10 |
| Mouton...... | 1,59 ± 0,10 | 0,97 ± 0,04 | 1,01 ± 0,05 | 1,58 ± 0,07 | 1,64 ± 0,07 |
| Brebis....... | 1,41 ± 0,08 | 0,89 ± 0,05 | 0,95 ± 0,08 | 1,50 ± 0,07 | 1,60 ± 0,04 |
| Porc......... | 2,04 ± 0,10 | 1,09 ± 0,05 | 1,19 ± 0,06 | 1,71 ± 0,02 | 1,88 ± 0,03 |
| Truie........ | 2,24 ± 0,09 | 1,19 ± 0,06 | 1,30 ± 0,09 | 1,73 ± 0,09 | 1,90 ± 0,07 |

(*) Résultats de Winzler [10].

TABLEAU II.

*Composition en glucides des séromucoïdes totaux du sang de divers Mammifères*
(en moles pour 20 moles de galactose).

| Espèces. | Galactose. | Mannose. | Fucose. | Acides sialiques. N-acétyl-neuraminique. | Acides sialiques. N-glycolyl-neuraminique. | Osamines. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Homme........ | 20 | 22 | 3 | 12-13 | 0 | 27 |
| Bœuf.......... | 20 | 26 | 2-3 | 8 | 8 | 25 |
| Veau......... | 20 | 25 | 2-3 | 15-16 | 5 | 25 |
| Cheval........ | 20 | 24 | 5 | 10 | 3 | 26 |
| Mouton........ | 20 | 28 | 2-3 | 12 | 6 | 29 |
| Porc.......... | 20 | 20 | 10 | 12 | 3 | 22 |

1° Les teneurs en oses, osamines et acides sialiques « combinés » des sérums de différents Mammifères sont du même ordre de grandeur. On observe cependant des variations significatives : le taux des glucides combinés est sensiblement identique dans les sérums du Cheval et du Bœuf; il est nettement plus élevé dans le sérum du Porc et plus faible dans le sérum du Mouton et du Veau.

2° La valeur des rapports oses/acides sialiques et oses/osamines varie avec l'espèce animale. Ce résultat implique des différences « qualitatives » de la composition en séromucoïdes des sérums des Mammifères étudiés. En particulier, les séromucoïdes totaux de l'Homme, du Porc et du Cheval sont relativement moins riches en acides sialiques que ceux du Mouton, du Bœuf et du Veau.

3° La composition en oses des séromucoïdes totaux est très différente d'une espèce à l'autre. Il est intéressant de souligner la teneur élevée en fucose des séromucoïdes du Porc et du Cheval. Ce résultat pourrait s'expliquer par la présence dans le sang de ces animaux d'une quantité importante de globulines immunes dont on connaît la richesse relative en fucose.

4° Les principales différences de composition des séromucoïdes des Mammifères portent sur la nature et la répartition des acides sialiques. Si l'acide N-acétylneuraminique est seul présent dans les séromucoïdes de l'Homme, les séromucoïdes des autres Mammifères renferment, en proportions variables, à la fois les acides N-acétyl- et N-glycolylneuraminiques. Des résultats semblables ont été obtenus par Martensson et coll. ([11]).

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) J. TILLMANS et K. PHILIPPI, *Biochem. Z.*, 215, 1929, p. 36.
(2) C. RIMINGTON, *Biochem. J.*, 34, 1940, p. 931.
(3) L. A. ELSON et W. T. J. MORGAN, *Biochem. J.*, 27, 1933, p. 1824; 28, 1934, p. 988.
(4) R. BELCHER, A. J. NUTTEN et C. M. SAMBROOK, *The Analyst*, 79, 1954, p. 201.
(5) S. NIAZI et D. STATE, *Cancer Res.*, 8, 1948, p. 653.
(6) I. WERNER et L. ODIN, *Acta Soc. Med. Upsaliensis*, 57, 1952, p. 230.

(7) J. MONTREUIL et N. SCHEPPLER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 13.

(8) E. SVENNERHOLM et L. SVENNERHOLM, *Nature*, 181, 1958, p. 1154.

(9) S. GARDELL, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 207.

(10) R. J. WINZLER, *in* D. GLICK, *Methods Biochem. Anal.*, 2, p. 279, Interscience, New York, 1955.

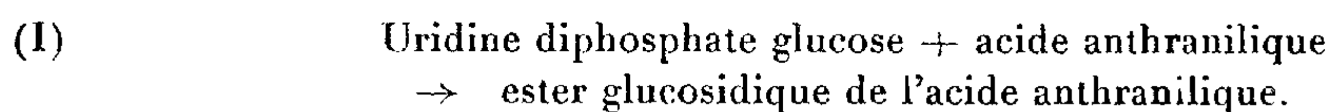
(11) E. MARTENSSON, A. RAAL et L. SVENNERHOLM, *Biochim. Biophys. Acta*, 30, 1958, p. 124.

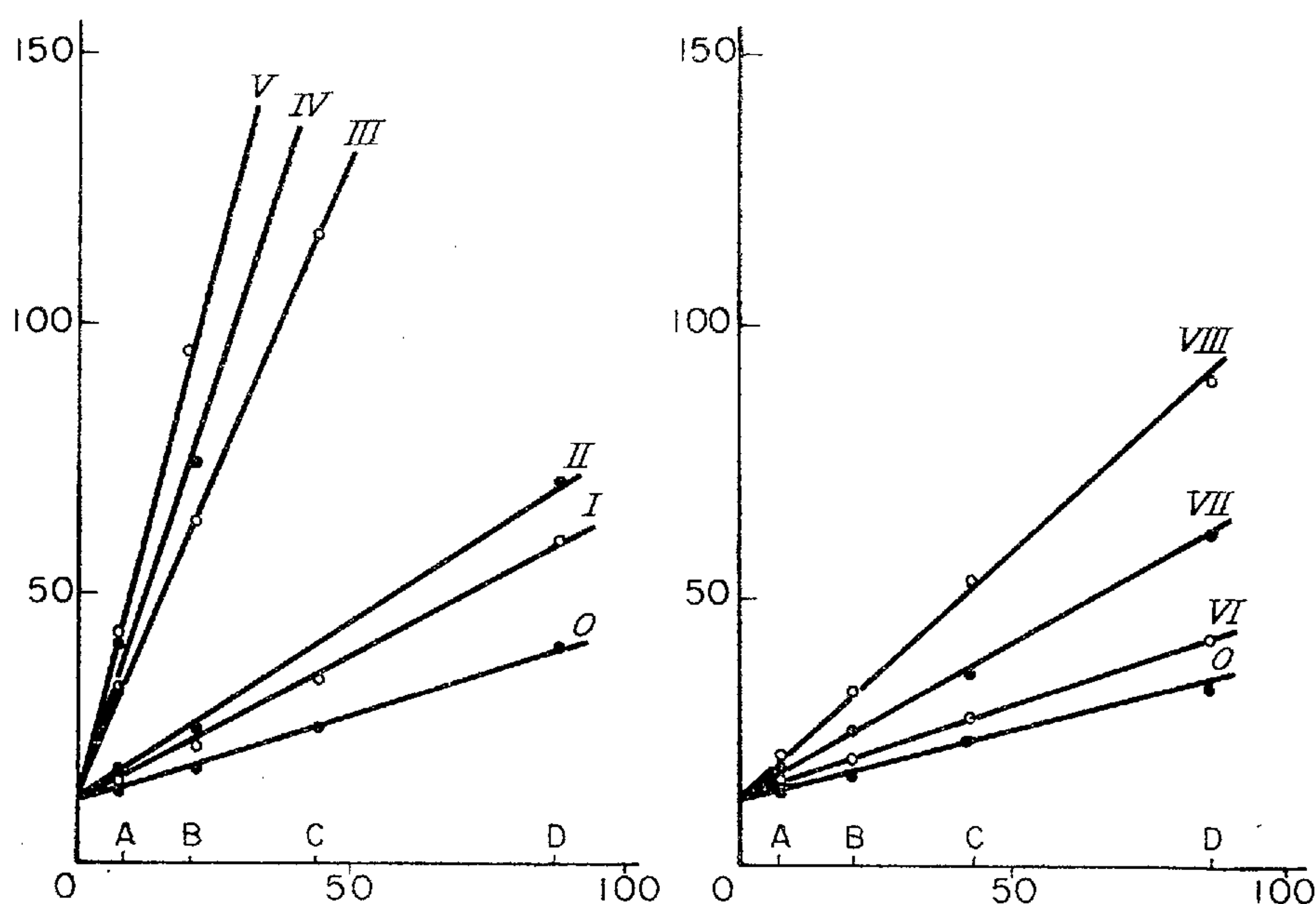
*(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 23, rue Jules-Gosselet, Lille.)*

ENZYMOLOGIE. — *Intervention des auxines dans les phénomènes de transglucosidation liés à l'uridine diphosphate glucose.* Note (*) de M. **Joseph Tabone** et M[lle] **Gisèle Jacobelli**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les auxines occupent sur l'uridine diphosphate glucose anthranilase un emplacement défini. Cet emplacement, proche de celui occupé par l'uridine diphosphate glucose est en rapport avec les phénomènes de transglucosidation liés à ce dernier facteur.

Nous avons obtenu (1) à partir de lentilles en voie de germination une préparation enzymatique (2) qui, incubée en présence d'acide anthranilique et d'uridine diphosphate glucose, catalyse la synthèse de l'ester β-glucosidique de cet acide selon (I) :

(I) 
Uridine diphosphate glucose + acide anthranilique
→ ester glucosidique de l'acide anthranilique.




O, pas d'auxine; I, acide phénoxyacétique (2,0 mM); II, acide *o*-chlorophénoxyacétique (1,6 mM); III, acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (1,4 mM); IV, acide 2.4.6-trichlorophénoxyacétique (1,2 mM); V, acide 2.4.6-trichlorophénoxypropionique (1,1 mM); VI, acide indolacétique (3,5 mM); VII, acide indolpropionique (3,3 mM); VIII, acide indolbutyrique (3,0 mM).

Nous avons, de plus, montré que certaines substances inhibent cette réaction et nous avons précisé la structure chimique que doivent nécessairement posséder ces substances pour que l'inhibition qu'elles manifestent, ait un caractère compétitif vis-à-vis de l'acide anthranilique (3). Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de rechercher si les auxines,

qui possèdent une telle structure, se comportent, elles aussi, comme des inhibiteurs compétitifs de l'acide anthranilique, dans la réaction qui nous intéresse.

*Techniques et résultats.* — La nature de l'inhibition a été déterminée selon la méthode de Lineweaver et Burk (4) en utilisant, pour la concentration indiquée d'auxine, quatre concentrations d'acide anthranilique : A = 11,4 mM; B = 4,56 mM; C = 2,28 mM; D = 1,14 mM. La composition du milieu réactionnel a été déjà décrite (5) ainsi que la méthode de dosage de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique (6). La réaction est poursuivie 5 h à 37°. Les résultats sont reproduits sur la figure 1, dans laquelle nous avons porté en abscisse l'inverse des concentrations de l'acide anthranilique et en ordonnée l'inverse des concentrations de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique synthétisé en présence ou en absence des auxines.

*Discussion.* — Les auxines que nous avons étudiées sont des inhibiteurs plus ou moins puissants de la réaction (I). A ce point de vue, l'examen de la figure 1 montre que ces substances peuvent être classées de la manière suivante, par ordre d'activité décroissante : d'une part, acide indolbutyrique > acide indolpropionique > acide indolacétique et aussi, acide trichlorophénoxypropionique > acide trichlorophénoxyacétique; d'autre part, acide trichlorophénoxyacétique > acide dichlorophénoxyacétique > acide monochlorophénoxyacétique > acide phénoxyacétique.

Ces résultats montrent qu'une certaine relation existe entre la structure chimique des auxines et le pouvoir inhibiteur considéré : celui-ci est d'autant plus grand que la chaîne latérale est plus longue et que le nombre d'atomes de chlore fixés sur le noyau est plus élevé.

Il ressort également de l'examen de la figure 1 que ces auxines inhibent la synthèse de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique d'une façon compétitive vis-à-vis de cet acide. Cela signifie que ces auxines occupent d'une façon réversible l'emplacement occupé par l'acide anthranilique sur l'enzyme responsable de cette synthèse. Cet emplacement est évidemment proche de celui occupé sur ce même enzyme, par l'uridine diphosphate glucose et intéresse les phénomènes de transglucosidation liés à ce facteur. Il est possible que, tenant sous leur dépendance cet emplacement, les auxines dirigent, en partie du moins, le métabolisme du glucose lié à l'uridine diphosphate glucose.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) J. Tabone et D. Tabone, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1521.

(2) Cette préparation s'est révélée jusqu'ici du moins, incapable de catalyser la synthèse d'esters glucosidiques d'acides aromatiques autres que l'acide anthranilique. Elle paraît douée d'une spécificité vis-à-vis de l'acide anthranilique, c'est pourquoi nous l'avons appelée uridine diphosphate glucose anthranilase.

(3) J. Tabone, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2219.

(4) Lineweaver et Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(5) D. Tabone, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1521.

(6) G. Jacobelli, J. Tabone et D. Tabone, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 955.

CANCÉROLOGIE. — *Apparition de tumeurs malignes dans une lignée de rats « Wistar ».* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

Des tumeurs malignes, surtout des lymphosarcomes et des hépatomes, ont été observées à deux années d'intervalle chez des rats d'une lignée Wistar, avec une fréquence de 20 %. Dans les mêmes conditions expérimentales des rats de lignée WAG sont restés indemnes de tumeurs.

Au cours de deux expériences ayant duré chacune 18 mois, des tumeurs surtout des lymphosarcomes, situés au niveau de l'angle iléocæcal, et des hépatomes, ont été observés chez des rats des deux sexes, appartenant à une lignée Wistar. Les autres tumeurs (5 à 7 %) intéressaient la glande mammaire et la surrénale.

Ces tumeurs ont été découvertes fortuitement lors d'une expérience destinée à déterminer l'influence de traitements chroniques par la réserpine et la déserpidine sur le système hypophyso-génital. Les deux alcaloïdes du Rauwolfia furent incorporés à la nourriture à la dose journalière de 100 μg/kg. La nourriture était composée de biscuits du commerce réduits en poudre et mélangés dans la proportion de 10 % avec de la farine de blé complète, le tout étant délayé avec de l'eau et formant une pâtée semi-liquide.

La première expérience porta sur trois groupes d'animaux : 92 femelles et 43 mâles pour le lot traité par la réserpine, 90 femelles et 40 mâles pour celui soumis au traitement par la déserpidine et 30 femelles et 20 mâles témoins. Les premières tumeurs apparurent chez les femelles 8 mois à 8 mois et demi après l'institution du traitement par la réserpine. Il s'agissait de lymphosarcomes, dont la grosseur variait de la taille d'une noisette à celle d'une petite mandarine, ou d'hépatomes dont le poids était compris entre 25 et 50 g. Les mâles présentèrent des tumeurs identiques deux mois plus tard.

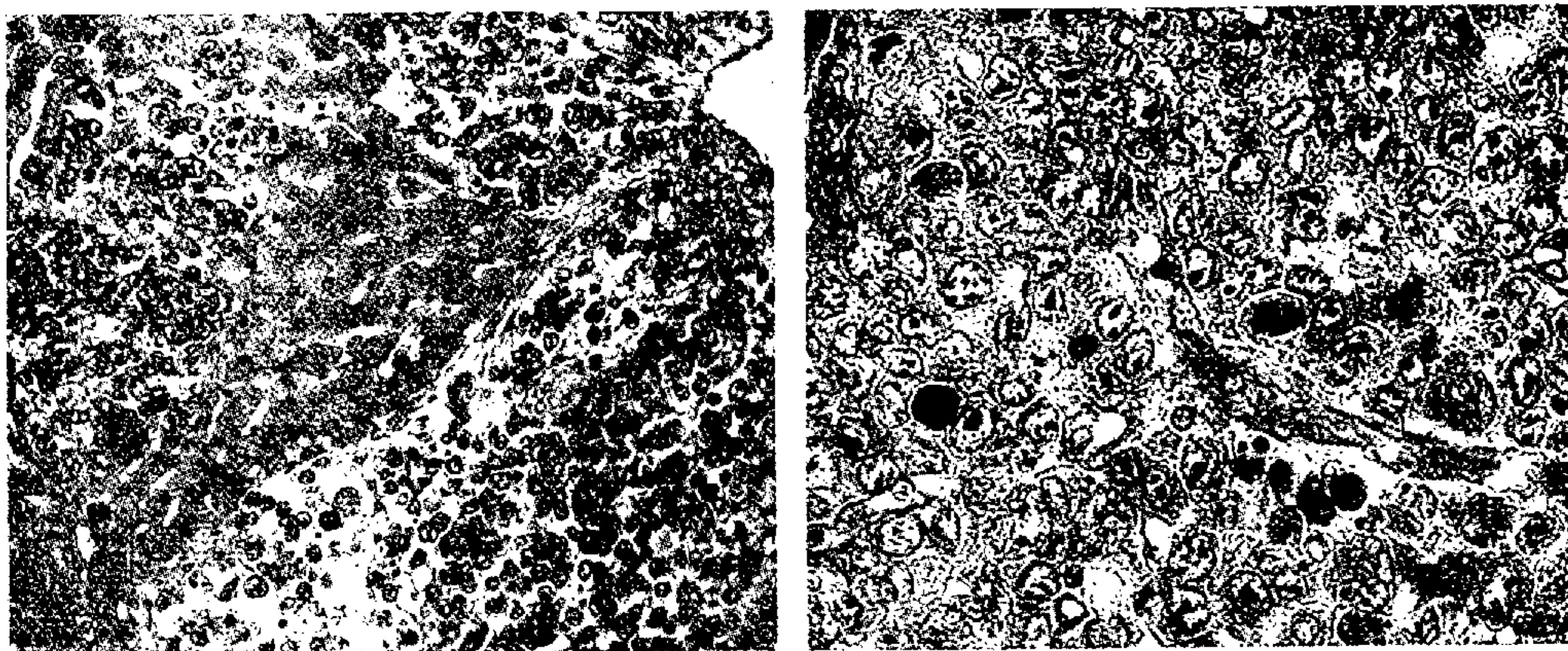
L'expérience fut arrêtée après 18 mois et les rats traités et témoins furent sacrifiés. Une vérification macroscopique lors de l'autopsie et l'étude microscopique donnèrent les pourcentages suivants : 16 % de tumeurs parmi les animaux traités par la réserpine, 20 % chez ceux traités par la déserpidine et aucune dans le groupe témoin (1) (*fig.*).

Une relation de cause à effet, entre les alcaloïdes du Rauwolfia et le développement des tumeurs malignes semblait probable.

Cette interprétation paraissait étayée par les observations de Lacassagne et coll. (2) sur le rôle favorisant de la chlorpromazide et de la réserpine sur la cancérisation du foie et par l'opinion assez répandue selon laquelle il existerait une relation entre le diencéphale et la tumorogenèse [Lacassagne (3)]. Un autre fait, la nature de la majorité des tumeurs,

lymphosarcomes et hépatomes, plaidait également dans ce sens. En effet, Gilbert et coll. ([4]) se basant sur une étude très vaste concluent que seulement 6 % des tumeurs spontanées se développent chez le Rat aux dépens des formations conjonctives : ganglions lymphatiques, éléments réticulo-endothéliaux, etc., toutes les autres intéressent les glandes endocrines.

Les faits observés semblaient donc d'un réel intérêt. Aussi une deuxième expérience fut entreprise sur une échelle plus vaste en employant la déserpidine, alcaloïde qui avait donné le plus fort pourcentage de tumeurs. Elle porta sur 230 animaux traités (150 femelles et 80 mâles) à raison d'une dose quotidienne de 100 μg de déserpidine par kilo et 130 témoins (80 femelles et 50 mâles). Ces animaux appartenaient tous à une lignée



*A gauche :* hépatome; *à droite :* lymphosarcome.

Wistar. De plus 60 rats d'une autre lignée, la lignée WAG fournie par le C. N. R. S., furent également traités par la déserpidine. Tous les animaux traités et témoins reçurent la même nourriture semi-liquide composée de comprimés du commerce et de farine de blé délayés avec de l'eau alors que dans le premier cas les animaux témoins étaient nourris avec les comprimés secs et du blé.

Après 8 mois de ce régime, les premières tumeurs apparurent au niveau de l'angle iléo-cæcal chez les femelles traitées par la déserpidine dans le groupe de la lignée Wistar, âgées alors de 11 mois. Un mois plus tard des tumeurs furent observées chez les mâles de la même lignée traités et dans les deux sexes chez les animaux témoins. Au cours des 6 mois suivants, des lymphosarcomes et des hépatomes ont été trouvés chez les animaux traités et aussi chez les témoins des deux sexes. La fréquence était sensiblement analogue : 15,5 % chez les animaux traités par la déserpidine et 13 % chez les témoins.

Par contre, aucune tumeur n'a encore été décelée chez les rats WAG en traitement depuis 16 mois.

Nos observations, poursuivies depuis près de quatre années sur un nombre élevé d'animaux, conduisent à conclure que l'administration chronique de réserpine ou de déserpidine ne peut pas être tenue pour responsable de l'apparition des tumeurs malignes chez les rats de lignée Wistar. Celles que nous avons observées doivent vraisemblablement être considérées comme spontanées ou du moins indépendantes du traitement sédatif. Il est toutefois encore impossible de dire si une alimentation semi-liquide comportant des fermentations ne constitue pas un facteur favorisant la cancérisation chez le Rat. Il existe en effet une différence très nette entre nos deux expériences. Dans la première série d'observations seuls les rats traités, qui recevaient une nourriture semi-liquide, ont présenté des tumeurs. Les témoins qui avaient la même alimentation sous forme sèche sont restés indemnes. Dans la deuxième observation où tous les animaux avaient une nourriture semi-liquide, les tumeurs apparurent à la fois chez les animaux traités et chez les témoins.

Enfin ces observations apportent un nouvel exemple d'une différence réactionnelle fondamentale selon la lignée envisagée. Malgré les conditions rigoureusement identiques, aucun rat de lignée WAG n'a présenté de tumeur.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, Pli cacheté déposé à l'Académie des Sciences le 9 mai 1960.

(2) A. Lacassagne, L. Hurst et A. J. Rosenberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 903.

(3) A. Lacassagne, *Presse Médicale*, 69, 1961, p. 2285.

(4) C. Gilbert, J. Gillman, P. Loustalot et W. Lutz, *Brit. J. Cancer*, 12, 1958, p. 565.

*(Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.)*

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

## *ERRATUMS.*

—

(*Comptes rendus* du 18 décembre 1961.)

Note présentée le 4 décembre 1961, de MM. *Joseph Groulade*, *Maurice Lamy* et *Jean-Jacques Bounhiol*, Modifications de la Protéinémie du ver à soie *Bombyx mori* L. au cours de son cycle vital. Mise en évidence de nouvelles fractions protéiniques.

Page 3112, *au lieu de* Maurice Lamy, *lire* Michel Lamy.

(*Comptes rendus* du 3 janvier 1962.)

*Membres élus depuis le 1er janvier 1961 :*

Page 16, 19e ligne, *au lieu de* M. **Henri Moureu**, le 10 juin, *lire* M. **Henri Moureu**, le 19 juin.

(*Comptes rendus* du 29 janvier 1962.)

Note présentée le 22 janvier, de MM. *Jacques Gilbert* et *Henry Gault*, Condensation de l'ester butylbromomalonique avec le salicylamide :

Page 886, dernière ligne du texte, *au lieu de* schéma ci-après, *lire* schéma p. 885.

**BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.**

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1961.
(*Suite et fin.*)

*Dislokatsii i plastitchnost'* (Dislocation et plasticité), par NIKOLAÏ SERGEEVITCH AKOULOV. Minsk, Éditions de l'Académie des sciences de Biélorussie, 1961; 1 vol. 20,5 cm.

*Parasitologie humaine. Exercices pratiques d'histoire naturelle médicale*, par D. JARRY. Préface d'HERVÉ HARANT. Paris, Gauthier-Villars et N. Boubée et C^ie, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Centre international de synthèse. *Fontenelle. Sa vie et son œuvre* 1657-1757, par SUZANNE DELORME, ANTOINE ADAM, ANDRÉ COUDER, JEAN ROSTAND, ANDRÉ ROBINET. Paris, Albin-Michel, 1961; 1 fasc. 23,5 cm.

Chimie et industrie, vol. 86, nº 4 *bis* : *XXXIII^e Congrès international de chimie industrielle*, sous la présidence d'honneur de J. Chaban-Delmas. Toulouse-Bordeaux, 28 septembre-8 octobre 1961. Paris, Éditions des Presses documentaires; 1 fasc. 27 cm.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JANVIER 1962.

*Report on the Activities of danish atomic energy for the period from* 1 *april* 1960 *to* 31 *march* 1961. Copenhague, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude des fluorures intermédiaires d'uranium*, par NGUYEN-HOANG-NGHI. Rapport C. E. A., nº 1 976. Thèse. *Contribution à l'étude de la diffusion inélastique des neutrons de* 1 *à* 5 MeV, par DOLLY ABRAMSON-SZTEINSZNAIDER. Rapport C. E. A., nº 2 083. Thèse, Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 2 fasc. 27 cm.

*Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application*, par JEAN MATHIEU et ANDRÉ ALLAIS. Collection publiée sous la direction de LÉON VELLUZ. Préface de CHARLES DUFRAISSE. Vol. IX. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 22 cm.

*A Ciba foundation symposium on renal biopsy clinical and Pathological significance.* London, J. and H. Churchill, 1961; 1 vol. 21 cm.

*The national Museum of Canada* 1910 *to* 1960, by LORIS S. RUSSELL. Ottawa, Minister of Northern Affairs and National Resources; 1 fasc. 23 cm.

*Mémoires du Bureau de recherches géologiques et minières*, nº 4. *Colloque sur le Lias français.* Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des Départements, Chambéry 1960. Section des Sciences. Sous-Section de géologie. Paris, Éditions Technip, 1961; 1 vol. et *Planches annexes*, 27 cm.

*Chemical evolution*, by MELVIN CALVIN. Eugene, Oregon, Condon Lectures Oregon state system of Higher Education, 1961; 1 fasc. 25 cm.

*Analyse et contrôle des vins*, par JEAN RIBÉREAU-GAYON et ÉMILE PEYNAUD. Deuxième édition. Paris et Liège, Librairie polytechnique Ch. Béranger, 1960; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Maurice Lemoigne).

Traité d'œnologie. Vol. I, *Maturation du raisin. Fermentation alcoolique. Vinification.* Vol. II, *Composition. Transformations et traitements des vins*, par JEAN RIBÉREAU-GAYON et ÉMILE PEYNAUD. Paris et Liège, Librairie polytechnique Ch. Béranger, 1961; 2 vol. 24 cm (présenté par M. Maurice Lemoigne).

Université libre de Bruxelles, Institut de sociologie. *Un faux problème : la responsabilité sociale du savant*, par JEAN PELSENEER. Extrait de la *Revue de sociologie*, nº 3, 1961. Bruxelles, Les éditions de l'Institut de sociologie; 1 fasc. 24,5 cm.

Que sais-je ? *Les éclipses*, par PAUL COUDERC. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 18 cm.

*L'amiral Georges Durand-Viel* (1875-1959), par ANDRÉ GOUGENHEIM. Extrait de l'*Annuaire du Bureau des longitudes pour l'an* 1962; 1 fasc. 19 cm.

*Géologie générale et régionale de la République d'Haïti*, par JACQUES BUTTERLIN. Paris, Institut des hautes études de l'Amérique latine, 1960; 1 vol. 28 cm (présenté par M. Pierre Pruvost).

*Agriculture and Land use in Ghana*, by J. BRIAN WILLS. London, Accra, New York, Oxford University Press, 1962; 1 vol. 28,5 cm.

Pacific science association. *Tenth Pacific science Congress. Circular of Information.* Honolulu, Hawaii, August 21 to september 6, 1961; 1 fasc. 14 cm.

Id. *Program.* Honolulu, Hawaii, University of Hawaii, 1961; 1 fasc. 23 cm.

Id. *Abstracts of Symposium Papers.* Honolulu, Hawaii, 1961; 1 vol. 27,5 cm.

Id. *List of Members, by Countries, in alphabetical order* and *List of international Organizations Represented*, October 1961; 1 fac. multicopié 28 cm.

Id. *Its history and Role in international cooperation*, by A. P. ELKIN. Honolulu, Bishop Museum Press, 1961; 1 fasc. 26 cm.

Encyclopédie biologique. LVIII. *Flore de l'Afrique du Nord*, par RENÉ MAIRE, publiée par PIERRE QUÉZEL. Vol. VII. *Dicotyledonæ*. Paris, Éditions Paul Lechevallier, 1961; 1 vol. 25,5 cm (présenté par M. Roger Heim).

République malgache. *Annales géologiques de Madagascar*. Fasc. XXX. *Les ressources minérales de Madagascar*, par HENRI BESAIRIE. Tananarive, Imprimerie nationale, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Académie des sciences de Lettonie. Institut de synthèse organique. *Tsiklitcheskie β-diketony* (β-dicétones cycliques). Riga, 1961; 1 vol. 23 cm.

Id. *Analititcheskoe Opredelenie fourfourola* (Détermination analytique du furfurol), par M. C. CHIMANSKAJA et VALENTINA ALEKSANDROVNA SLAVINSKAJA. Riga, 1961; 1 vol. 20,5 cm.

Id. *Resoursy pentoz ansoderjachtchego syr' ja v S. S. S. R.* (Ressources en matières premières contenant du pentosane.) Riga, 1960; 1 vol. 20 cm.

(*A suivre.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 FÉVRIER 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.


## NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES OU LES CORRESPONDANTS.

### *Notice nécrologique sur* JOSEPH PÉRÈS (1890-1962), par M. **HENRI VILLAT.**

C'est le cœur serré que j'entreprends l'éloge de notre confrère **JOSEPH PÉRÈS**, de l'ami fidèle que j'ai eu auprès de moi pendant plus de 55 années. Combien il m'eût semblé normal et préférable, que nos rôles fussent aujourd'hui intervertis ! D'avance je demande votre pardon si je suis amené à donner à mes paroles un ton plus intime qu'il n'est habituellement d'usage en cette enceinte.

Joseph Pérès est né à Clermont-Ferrand le 31 octobre 1890. En 1906, au Lycée de Caen, où son père professait la Philosophie, il entrait dans la classe de Mathématiques spéciales dont je venais d'être chargé à ma sortie de l'École Normale. L'équipe de cette année-là contenait, entre autres, deux sujets manifestement destinés à une carrière hors série : l'un, vous l'avez deviné, était J. Pérès, l'autre était notre cher et éminent confrère André Danjon, dont je sais que le cœur bat, en ce moment, à l'unisson du mien.

Une année de préparation suffit à notre jeune mathématicien, pour se faire recevoir à l'École Normale et à l'École Polytechnique. On sait qu'il opta pour l'École Normale. Chose singulière, il obtint, d'abord à l'entrée, puis à la sortie de l'École, les mêmes numéros de classement qui avaient été les miens quelques années auparavant, coïncidence qui donne évidemment tort au calcul des probabilités. Cette entorse au même calcul devait d'ailleurs se continuer par la suite, puisque le hasard, — peut-être un peu dirigé par les soins de notre Maître Émile Borel, — nous fit nous retrouver ensemble à Montpellier, à Strasbourg, et enfin à Paris....

Au sortir de l'École Normale, Pérès, nanti d'une bourse de doctorat, partit en Italie pour travailler auprès de Vito Volterra, alors à l'apogée

de sa renommée. C'est là qu'il fut initié à la recherche et au travail scientifique. Tout en rédigeant un cours de Volterra, sur les fonctions de lignes, il entreprit une thèse d'Analyse sur les équations intégrales, les fonctions permutables et les produits de composition.

Revenu d'Italie, muni du grade de docteur, Pérès fut nommé professeur de Spéciales au lycée de Montpellier, puis, après un bref séjour à Toulouse, devint maître de conférences à la Faculté de Strasbourg. C'est à cette époque que l'orientation de ses recherches fut considérablement modifiée, bien qu'il n'ait cependant jamais abandonné entièrement la matière de ses premiers travaux.

C'est en effet à cette époque, que notre confrère Albert Caquot, alors Directeur au Ministère de l'Air, réalisa son grand projet de création, dans les Universités, d'Instituts de Mécanique des fluides, destinés à promouvoir la science aéronautique. Grâce à son heureuse initiative, furent créés d'abord l'Institut de Mécanique des Fluides, de Paris, puis ceux de Strasbourg, Marseille, Lille, etc. Pérès fut chargé de l'organisation de l'Institut de Marseille. Là, il sut s'adjoindre des collaborateurs tels que Lucien Malavard, Jacques Valensi et Alexandre Favre, et il mit sur pied un laboratoire d'analogies électriques qui a rendu d'immenses services à l'industrie aéronautique, et qui depuis la guerre s'est trouvé rattaché à l'Institut Blaise Pascal, dans le cadre du Centre National de la Recherche Scientifique.

En 1932, Pérès fut appelé à Paris, et, après un court stage comme maître de conférences de Mécanique rationnelle, fut nommé Maître de Conférences en Mécanique des fluides : il devait occuper la chaire de Mécanique des fluides en 1950.

Entre temps, Pérès obtint, de notre Académie, quatre des principaux prix dont nous disposions, et, en 1942, il était élu, avec une magnifique majorité, Membre de notre Section de Mécanique, alors qu'il se présentait pour la première fois à nos suffrages.

Ce qui caractérise les travaux de J. Pérès, c'est surtout le fait qu'il était un mathématicien hors ligne, et qu'il a su créer des méthodes, à la fois précises et profondes, au service de la Mécanique et de la Mécanique appliquée, après avoir contribué pour une part importante, à certains domaines de l'Analyse pure.

Les travaux de Pérès sur les fonctions permutables sont universellement connus, et notamment ses résultats quant à la représentation des fonctions permutables avec une fonction donnée, au moyen de séries de produits de composition. Il a réalisé de grands progrès sur la composition des fonctions d'ordre quelconque, par l'emploi d'un symbolisme réduit au minimum, symbolisme qui se relie au calcul de Heaviside et le supplée avec avantage, étant d'ailleurs plus général. Les Ouvrages publiés sur toutes ces questions, par Pérès et Volterra, sont devenus rapidement classiques.

Je signale en passant un résultat fondamental au sujet du parallélisme de Levi Civita, un autre concernant la théorie des chocs avec frottement, ces résultats sont aujourd'hui enseignés partout.

Mais je veux insister surtout sur les recherches de Pérès en Mécanique des fluides. Après des travaux très finement agencés, sur la théorie des tourbillons, et sur les mouvements avec sillage, Pérès a pour ainsi dire créé, et en tout cas mis au point et utilisé la méthode des analogies électriques, en vue des applications pratiques immédiates à l'industrie aéronautique.

Cette méthode consiste en principe, à profiter de la ressemblance qui existe entre les équations de l'électromagnétisme, et les équations des fluides, de sorte qu'une même équation peut moyennant certains arrangements être interprétée de deux manières, suivant la signification qu'on donne aux symboles qui y figurent. On peut ainsi réaliser une image électrique d'un phénomène de mouvement à étudier; cette image est obtenue par des répartitions de courants dans un conducteur; ce conducteur est le plus souvent un liquide contenu dans un « bassin électrique ». La réalisation étant effectuée, des mesures électriques aisées donnent une connaissance quantitative complète des phénomènes analysés. Il s'agit donc d'un véritable calcul expérimental, précieux pour suppléer à la connaissance de solutions théoriques compliquées (voire même inabordables) et précieux surtout pour éviter des calculs numériques longs et pénibles.

Le sujet avait été à peine abordé par quelques rares chercheurs en Angleterre et en Amérique. Les réalisations de Pérès laissent loin derrière elles les résultats de l'étranger. Signalons particulièrement l'appareil « calculateur d'ailes » construit par Pérès avec son élève Lucien Malavard, appareil qui permet de déterminer rapidement les efforts aérodynamiques, en donnant leur répartition suivant l'envergure d'une aile d'avion. Ce problème est tout à fait essentiel, tant du point de vue de la construction (choix des matériaux constitutifs de l'aile, pour résister à des efforts maintenant connus), que du point de vue aérodynamique (recherche d'une surface portante optimale remplissant des conditions imposées). Cet appareil permet d'obtenir en quelques heures, avec un seul expérimentateur, des résultats qui auparavant demandaient des mois de travail à une équipe de vingt calculateurs. Aussi toutes les maisons de construction aéronautique, y compris les sociétés nationales, ont-elles demandé aussitôt le concours de ces appareils, dont l'importance n'a pas diminué depuis l'introduction des machines électroniques dans la technique expérimentale.

Le même principe d'appareils, fondé sur les analogies électriques, a permis à Pérès d'aborder toute sorte de problèmes de Mécanique, par exemple l'étude des pressions dues au clapotis sur une jetée, étude qui a amené aussitôt des conséquences pratiques dans les constructions portuaires, à Alger notamment. D'autres applications ont été faites par lui en Élasticité, en Électrotechnique et dans tous les domaines voisins.

Un Mémoire fondamental, signé de Pérès et de son collaborateur L. Malavard, expose les principales applications réalisées dans ces directions, en particulier le calcul des profils d'ailes, et le problème des ailes d'envergure finie.

Sans entrer ici dans les détails techniques qui ne seraient évidemment pas à leur place dans cet exposé, n'omettons pas de rappeler combien le C.N.R.S. et l'O.N.E.R.A. ont été profondément marqués par ses travaux et ceux de ses élèves, notamment Lucien Malavard, Jacques Valensi, Alexandre Favre, Paul Germain, Raymond Siestrunck, Henri Cabannes, etc. L'un de ces derniers devait devenir un des gendres de notre confrère.

A l'heure actuelle, nombreux sont les types d'appareils aériens, dont la construction doit ses principales qualités aux recherches du groupe Pérès; l'importance de cette œuvre ne peut être sous-estimée.

J'ai donné, dans ce qui précède, quelques indications, trop brèves, sur les activités scientifiques de J. Pérès. Il convient de dire quel fut son rôle d'administrateur en tant que doyen de la Faculté des Sciences de Paris, depuis février 1954 jusqu'au 1er octobre 1961. Pendant cette période, ses talents de persuasion, sa ténacité souriante, ont réalisé presque des miracles. Comme le disait notre Ministre M. Lucien Paye lors des émouvantes obsèques quasi nationales du 16 février dernier, on doit admirer « la courageuse ténacité, l'habile insistance qu'il fallut à J. Pérès pour réaliser la création du Centre d'Orsay, pour susciter le projet d'aménagement qui va prendre corps dans la banlieue Nord, pour concevoir et construire la Faculté du quai Saint-Bernard. Le décanat de J. Pérès aura marqué, à bien des titres, quelques-unes des années les plus fécondes de l'histoire récente de l'Université de Paris ».

Comment dire, par ailleurs, le succès que Pérès obtenait dans son enseignement, toujours si clair et captivant. Aussi était-il sollicité partout, et il aura influencé la carrière d'innombrables élèves aussi bien à la Faculté des Sciences, qu'à l'École Polytechnique, à l'École Normale de Sèvres, à l'École Centrale, à l'École des Beaux-Arts, à l'École d'Aéronautique. Ses livres d'enseignement, sur la Mécanique générale et sur la Mécanique des Fluides rendront longtemps encore de grands services.

Dans des fonctions de direction, il faut rappeler son rôle éminent non seulement au C. N. R. S. et à l'O. N. E. R. A., mais aussi à la Société française des Mécaniciens, à l'Union internationale de Mécanique théorique et appliquée, au Bureau du Conseil international des Unions scientifiques, etc. Et, il y a peu de semaines, en octobre dernier, au Congrès de Washington, Pérès était élu, à l'unanimité, président de la Fédération Internationale d'Astronautique....

Ces trop rapides détails donnent la mesure de l'œuvre, scientifique et humaine, réalisée par notre grand confrère. Toute sorte d'honneurs et d'hommages lui furent rendus à maintes occasions. On peut reconnaître que sa modestie l'y rendait peu sensible. Mais nous nous devons de

rappeler que Pérès était commandeur de la Légion d'Honneur, membre de l'Académie des " Lincei " de Rome, de l'Académie de Turin, de la " National Academy of Science " de Washington, docteur *honoris causa*, de l'Université de Bruxelles, etc.

Et maintenant il me reste à parler de l'homme, de l'ami incomparable que nous avons perdu. Pardonnez-moi des souvenirs très personnels, en songeant que son ménage et le mien ont été inséparables pendant un demi-siècle, sans qu'aucune ombre ne soit jamais survenue entre quatre personnes, dont toutes les joies et toutes les peines ont été communes, — nos enfants ayant chacun deux foyers. Les beaux jours furent d'abord notre lot, — il y a hélas bien longtemps, —

Comme vous êtes loin, Paradis parfumé,
Où sous un clair azur tout est amour et joie,
Où tout ce que l'on aime est digne d'être aimé, ....

Mais des jours sombres devaient venir, de ceux qui laissent une plaie au cœur que nul ne peut fermer. Pour lui, même après le drame où disparut sa douce et chère compagne, il demeurait stoïque et se gardait autant que possible des manifestations extérieures; il voulait taire son mal à ceux dont l'âme en eût souffert. Mais il savait de quelles paroles, — ou de quels silences — apaiser chez un être aimé certains désespoirs. Nous sommes plus d'un à l'avoir éprouvé.

Atteint d'un mal insoupçonné, notre grand ami devait hélas disparaître le 12 février à la suite d'une opération qui paraissait à première vue presque bénigne. Du moins c'est le sentiment que lui-même voulait donner à son entourage. En fait, a-t-il eu le pressentiment de l'événement final ? Nous ne le saurons jamais, mais j'incline à croire qu'il avait confiance dans le résultat de l'intervention : il n'y a pas très longtemps, nous relisions ensemble, — car il était très lettré, — le célèbre poème de Vincent Muselli, intitulé « Le dernier jour ». Sa réaction n'était pas celle d'un esprit dominé par la crainte d'une prochaine disparition.

Au reste, s'il avait prévu sa fin brusquée, son attitude ne compléterait-elle pas le caractère du père admirable, de l'ami incomparable que fut J. Pérès ? Il aura attendu son dernier jour pour nous apporter la première peine, — mais quelle peine ! — qu'il nous ait jamais faite.

Nous nous pencherons ici avec ferveur sur tous ses proches, qui faisaient sa joie et sa fierté : il avait vu son fils et ses deux gendres prendre rang parmi les meilleurs maîtres de l'Université, et il était comblé de l'amour de tous les siens.

Ses proches et ses amis doivent maintenant s'accoutumer à vivre sans lui. Ce sera dur et difficile. Mais j'en sais beaucoup qui conserveront sa présence constante dans le linceul de lumière qui garde en nous nos souvenirs les plus chers et les plus déchirants.

## CORRESPONDANCE.

M. **René Garnier** lit une lettre de M. **Mauro Picone**, administrateur de l'**Académie des « Lincei »**, qui, après avoir rappelé les liens d'amitié qui l'unissaient à *Joseph Pérès* depuis un demi-siècle, s'exprime ainsi au nom de cette Académie :

« Je vous prie de vouloir bien vous faire l'interprète près de l'Institut de France pour la tristesse éprouvée par l'Académie des « Lincei » pour la perte de Joseph Pérès qui la prive d'un membre dont elle était très fière. »

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **André Léauté** s'exprime en ces termes :

J'ai eu l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie lundi dernier le recueil des communications présentées au Congrès international Mesucora qui s'est tenu à Paris en mai 1961 sous ma présidence et qui portait sur la mesure, le contrôle, la régulation et l'automatisme. Ce Congrès accompagnait une exposition également internationale, et ces deux manifestations constituaient la première réponse française à des efforts similaires qui, en Allemagne fédérale et en Grande-Bretagne, nous avaient précédés de plusieurs années. Malgré ce sérieux handicap, l'exposition française a réussi du premier coup à égaler ses aînées tant pour la qualité technique des appareils qu'en ce qui touche le nombre des exposants et celui des visiteurs; ceux-ci ont atteint le chiffre très élevé de 80 000, dont plus de 25 000 venaient de pays étrangers. La manifestation a permis de constater à la fois l'intérêt passionné que soulève l'automatisation dans les nations fortement industrialisées et la place de premier rang qu'y tient la production française.

Il faut toutefois déplorer que le Congrès ait à nouveau manifesté une tendance à l'absentéisme des ingénieurs français. En dépit du niveau très élevé des séances dont plusieurs Membres de l'Académie ont bien voulu présider les débats, l'assistance a été formée en majorité d'étrangers; au contraire, au Congrès similaire qui s'était tenu à Dusseldorf en 1960, M. Jean Lecomte et moi-même avions présenté des communications devant une assistance extrêmement nombreuse, formée pour les quatre cinquièmes d'ingénieurs allemands. Les nôtres, en se bornant à lire les recueils de communications, imposent à peu près un an de retard à leur documentation et se privent de discussions qui forment la partie la plus vivante des congrès. Il est à souhaiter que cet état de choses, qui est préjudiciable à nos industries, puisse être redressé.

M. **Albert Portevin** appuie ce point de vue. Il émet le vœu que les industries facilitent à leurs ingénieurs la participation aux Congrès de cette nature mettant à leur disposition les congés et subventions nécessaires.

Les Ouvrages suivants sont remis ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Léon Binet**, un volume dont il est l'auteur, paru dans la collection « La science vivante » sous le titre : *Secrets de la vie des animaux. Essai de physiologie comparée*;

— par M. **Stig Veibel**, une collection de tirages à part de ses travaux et les Ouvrages suivants : 1° *The identification of organic compounds. A manual of qualitative and quantitative methods*; 2° *Studier over nitrerings-processen. Mekanismen ved nitreringen af fenoler*; 3° *Organisk kemi*, tomes I et II; 4° *Kemien i Danmark*; I. *Kemiens historie i Danmark*; II. *Dansk kemisk bibliografi* 1800-1935;

— par M. **Thomas Wallace**, son livre intitulé : *The diagnosis of mineral deficiencies in plants by visual symptoms. A colour atlas and guide.*

L'Ouvrage suivant est transmis par M. **Jacques Tréfouël** :

Collection « Les savants et le monde ». *La vie et l'œuvre de Albert Calmette* 1863-1933, par Noël Bernard. Préface de Pasteur-Vallery-Radot.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Simone Couturier. *Recherches anatomiques et histologiques sur l'iléon des* melolonthinæ (*Coléoptères Scarabeides*) (Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus*).

2° Albert Couturier et P. Robert. *Recherches sur les migrations du hanneton commun* (Melolontha melolontha *L.*) (Développement de Notes parues dans les *Comptes rendus*).

3° Cahiers scientifiques. Fascicule XXVI. *Cours d'analyse de l'École polytechnique*. Tome III. *Théorie des équations*. Fascicule I. *Équations différentielles*, par Jean Favard.

4° R. Magnien. *Sur les sols d'argiles noires tropicales d'Afrique occidentale. — Influences anciennes sur la morphologie, l'évolution et la répartition des sols en Afrique tropicale de l'Ouest.*

5° *Que deviennent les Parcs nationaux du Congo et du Ruanda-Urundi ?*, par Henri de Saeger.

6° *The stability of the 24-hour satellite*, by Ladislav Schnal.

7° Universidad central (Madrid). *Guia de la Biblioteca de la Facultad de medicina.* Publicada bajo la direccion de Javier Lasso de la Vega.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Sur les tourbillons, classement.*
Note (*) de M. **Charles Camichel.**

L'auteur fait un classement méthodique des variations obtenues dans les Notes précédentes (5), (6) et (7).

Les variations d'un filet de colorant dans un tourbillon en eau pure ont été données dans les Notes (5) (6) et (7), au fur et à mesure que nous les avons obtenues; il peut en résulter une certaine confusion, qu'il faut éviter en faisant, dans les divers cas, un classement méthodique de ces variations.

Pour cela, après avoir injecté un filet simple de colorant dans un tourbillon en eau pure déjà établi, il suffit de faire varier le débit du tourbillon en eau pure depuis les valeurs les plus faibles jusqu'aux valeurs les plus élevées, en ouvrant progressivement le robinet aval de ce tourbillon et d'observer les phénomènes produits.

Le tourbillon en eau pure est celui de la figure 2 de la Note (6) :

charge $h = 30$ mm; orifice 7 mm, 20°,6;
débit du filet de colorant injecté, $q = 0{,}0038$ cm³/s.

On procède par paliers successifs, c'est-à-dire en observant ou photographiant après chaque ouverture du robinet du tourbillon suffisamment prolongée.

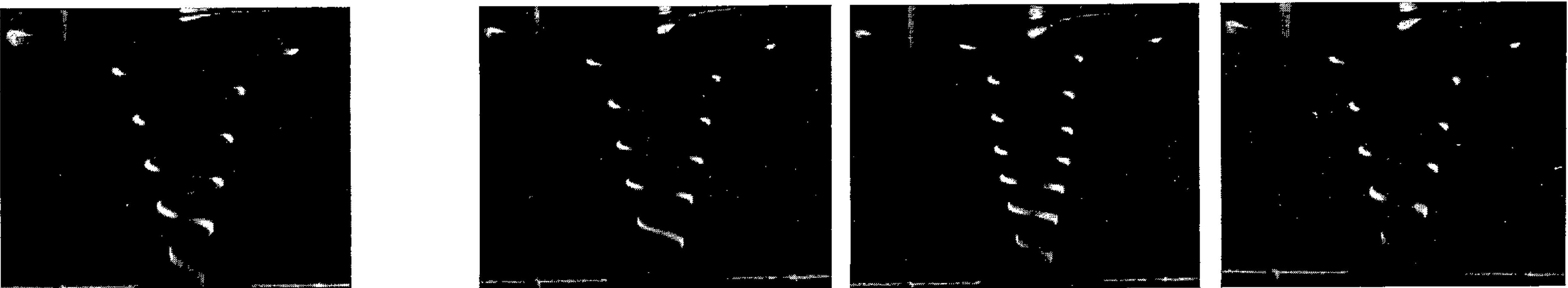
Pour un faible débit du tourbillon en eau pure, le filet de colorant obtenu est constant.

Pour le débit de 17,3 cm³/s du tourbillon, le filet de colorant est encore constant : $A_1$ (*fig.* 1) (film du 19 janvier 1962), il réapparaîtra plus tard comme repère (*voir* plus loin), pour de plus grands débits.

Pour le débit de 24,05 cm³/s des variations du diamètre des spires se produisent (*fig.* 2) : $B_1$, $B_2$, $B_3$, ... (film du 19 janvier 1962) sans qu'il soit possible de déterminer une période moyenne de ces variations. Ces variations irrégulières se produisent jusqu'au débit 29,70 cm³/s du tourbillon.

Pour ce débit, le filet $A_1$ (*fig.* 1) réapparaît comme repère et permet de déterminer la période moyenne correspondante des variations $T = 53$ s; il en est de même pour les débits plus élevés :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pour le débit | 29,70 cm³/s | la période moyenne | est | 53 s; |
| » | 32,90 | » | | 41 ; |
| » | 43,15 | » | | 26 ; |
| » | 50,00 | » | | 15 ; |
| » | 62,60 | » | | 11 . |



A₁ Fig. 1. B₁ B₂ Fig. 2. B₃

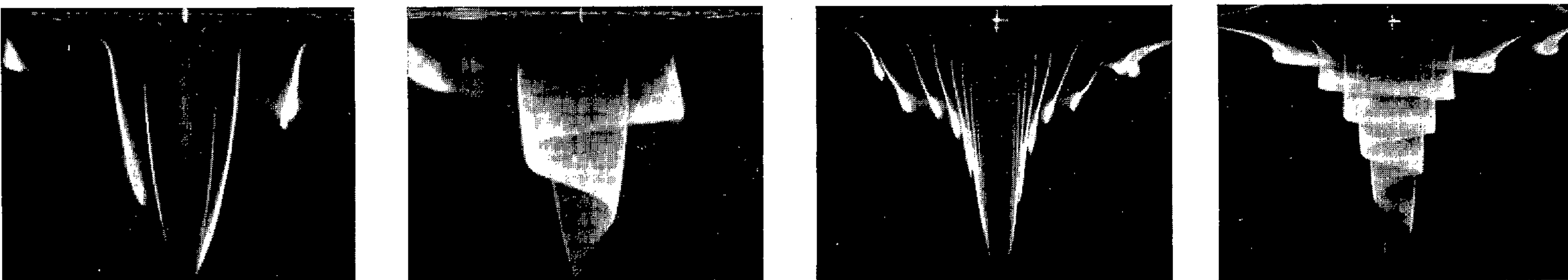


Fig. 4. Fig. 5.

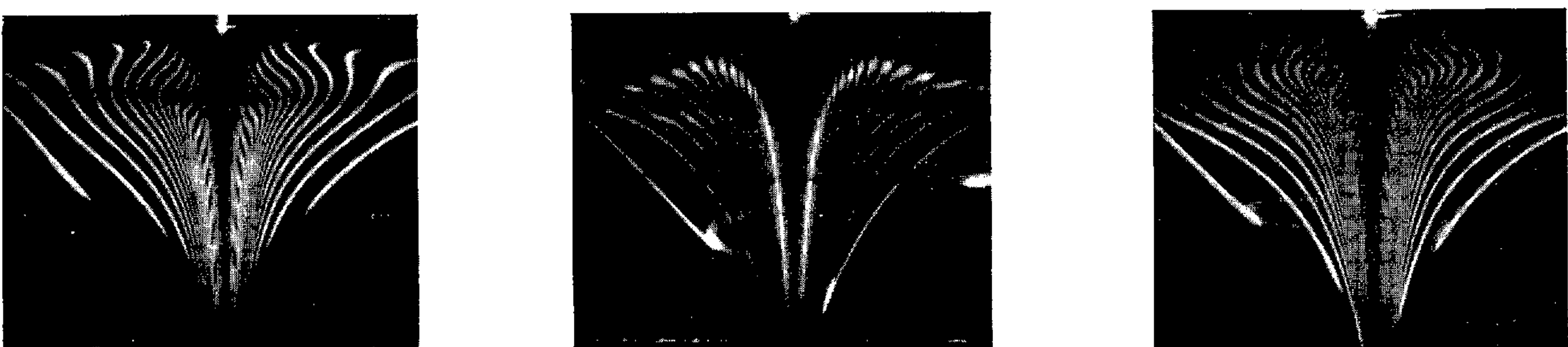


Fig. 6.

Fig. 1. — Filet de colorant constant.

Fig. 2. — Variation du diamètre des spires $B_1$, $B_2$, $B_3$, ....

Fig. 4. — Tourbillon de colorant constant.

Fig. 5. — Tourbillon de colorant constant mais plus développé.

Fig. 6. — Variations du tourbillon de colorant par un débit de 13,45 $cm^3/s$.







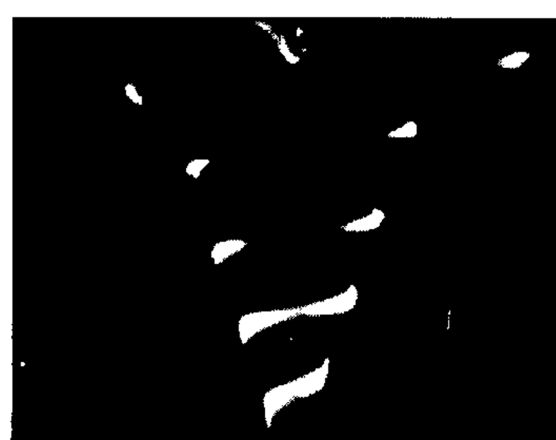












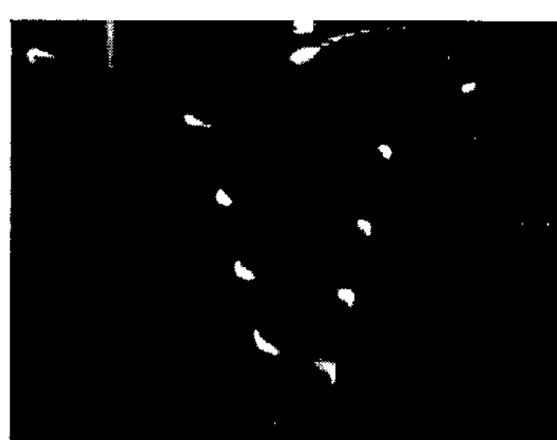



Fig. 3. — Variations d'un filet de colorant : débit $Q = 29{,}70$ cm³/s.
Au cours d'une période l'édifice d'écoulement se forme :
1er repère $A_1$, B, C, D, E, F et se détruit progressivement, G, H, I, J, 2e repère $A_1$.

La périodicité se manifeste donc pour les débits du tourbillon en eau pure compris entre 29,7 et 62,6 $cm^3/s$.

Nous donnons (planche, *fig.* 3) (film du 21 novembre 1961), une période des variations pour le débit $Q = 29{,}70\ cm^3/s$; l'interprétation en est facile : cette période comprend, comme toujours, la formation de l'édifice d'écoulement et sa disparition (*voir* la légende) : elles sont l'une et l'autre particulièrement nettes et précises et c'est la meilleure preuve de la périodicité :

La *formation naturelle* de l'édifice d'écoulement se fait d'abord, comme il est facile de le comprendre, à partir du bas du filet, où les vitesses sont plus élevées et se prolonge ensuite vers le haut :

1er repère $A_1$, B, C, D, E, F.

La *disparition naturelle* également de l'édifice d'écoulement se fait d'abord à partir du haut et continue ensuite vers le bas :

F, G, H, I, J, 2e repère $A_1$.

La place nous a manqué pour donner la même période photographiée 2 h après la première comme nous l'avions dit dans la dernière Note [(7), p. 386] : à propos des films de nos expériences, rappelons qu'ils sont toujours conservés au laboratoire afin d'être montrés aux personnes qui désireraient les voir en détail, ainsi que les expériences en cours.

*Le tourbillon de colorant.* — Pour un faible débit le tourbillon de colorant est constant.

Pour montrer que l'édifice d'écoulement se développe à mesure que le débit du tourbillon augmente, comme nous l'avons fait dans la Note (7) (*fig.* 2) à propos de la formation du filet complexe constant de colorant, nous ne donnons que la figure 4 (film du 10 août 1961) qui représente un tourbillon constant pour un débit de 5 $cm^3/s$ et la figure 5 (film du 10 août 1961) représentant le même tourbillon encore constant pour un débit de 8,56 $cm^3/s$ mais dont l'édifice d'écoulement s'est développé en conséquence. Ce débit est un peu inférieur à celui du critérium des variations.

La figure 6 (film du 22 janvier 1962) représente les variations du même tourbillon pour débit de 13,45 $cm^3/s$ dépassant le critérium des variations.

Nous avons donné, dans les Notes (5) et (6) la période des variations d'un tourbillon de colorant avec tous les détails nécessaires, nous n'y reviendrons pas avant de l'avoir interprétée, ce qui est plus difficile que dans le cas du filet de colorant.

(*) Séance du 12 février 1962.

*Remarque* : Dans la note (7) p. 385 ligne 13 et 15 et la légende *fig.* 2 au lieu de s'enrouler autour de celui-ci, mettre à partir de celui-ci.

(5) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3347.

(6) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 483.

(7) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 384.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Propriétés arithmétiques déductibles d'une présentation simplifiée de la formule du binome.* Note (*) de M. **Stéphane Thouvenot**, présentée par M. René Garnier.

A. RAPPEL DE PROPRIÉTÉS ANTÉRIEUREMENT COMMUNIQUÉES. NOTATIONS. — Il sera fait référence aux notations utilisées et aux résultats signalés dans nos Notes antérieures ([1]).

On a montré précédemment :

1° qu'à tout nombre premier N on peut associer une congruence du type $\varphi_N(w^3, t^2) \equiv 0\ (N)$, valable quels que soient $a$ et $b$, $\varphi_N$ étant un polynome homogène en $w^3$ et $t^2$ dont l'une des formes est $\Delta_{2N-1} \equiv 0\ (N)$;

2° que si N est un diviseur de $\Delta_i$, $i$ étant quelconque mais différent de $\lambda(N-1)+1$ (et $\lambda$ désignant un entier quelconque), les deux congruences $\Delta_i \equiv 0\ (N)$ et $\Delta_{2N-1} \equiv 0\ (N)$ doivent être vérifiées simultanément, ce qui ne peut se produire que dans deux circonstances :

*a.* $w \equiv 0$, mais il faut que $k = 7$ et que le reste par 6 de $i$ soit égal à 5 ou à 1 (équivalant à 7);

*b.* $\psi_i \equiv 0\ (N)$ et $\psi_{2N-1} = 0\ (N)$ ont en commun un monome de forme $w^3 + \alpha t^2 \equiv 0\ (N)$ $\alpha$ étant un coefficient entier inférieur à N.

B. CONSÉQUENCES. — Il est possible de déduire de ces propriétés les conséquences suivantes :

1° Quel que soit N premier, on peut écrire la congruence $\Delta_{2N-1} \equiv 0\ (N)$ sous la forme

$$\Delta_{2N-1} \equiv w^{K-3}\, t(4w^3 - 27t^2)\,(Q_N)^2 \quad (N). \tag{1}$$

$Q_N$ étant le produit de $p$ monomes $w^3 + \alpha_j t^2 \equiv 0\ (N)$, les valeurs de $\alpha_j$ étant toutes différentes et aucune ne permettant d'équivalence avec $4w^3 - 27t^2 \equiv 0\ (N)$.

2° La condition nécessaire et suffisante pour qu'on ait $\Delta_i \equiv 0\ (N)$ est qu'on ait

$$a^{i-1} \equiv b^{i-1} \equiv (-a-b)^{i-1} \quad (N). \tag{2}$$

3° $(-a)$ $(-b)$ et $(a+b)$ sont les racines de l'équation

$$X^3 - wX - t = 0, \tag{3}$$

où $w$ et $t$ sont définis par rapport à $a$ et $b$ par $w = a^2 + ab + b^2$ et $t = ab(a+b)$. On peut alors montrer que la condition nécessaire et

suffisante pour qu'une équation congruentielle $X^3 - \varpi X - t \equiv 0$ (N), dont les coefficients sont des entiers choisis arbitrairement, ait trois racines entières distinctes est exprimée par

$$Q_N(\varpi^3, t^2) \equiv 0 \quad (N).$$

*Exemple* :

$$N = 13, \qquad Q_{13} \equiv \varpi^3 + 6t^2 \quad (13)$$

définit

$t = 4$ ou $9$ et $\varpi = 2, 5$ ou $6$ ou $t = 6$ ou $7$ et $\varpi = 7, 8$ ou $11$;

$X^3 - 2X - 4 \equiv 0$ (13) a trois racines distinctes 2, 4 et 7;

$X^3 - 5X - 4 \equiv 0$ (13) a trois racines distinctes 6, 8 et 12, ...;

$$N = 17, \qquad Q_{17} \equiv (\varpi^3 + 7t^2)(\varpi^3 + 8t^2) \quad (17).$$

De $(\varpi^3 + 8t^2) \equiv 0$ (17) on déduit que

$X^3 - 2X - 4 \equiv 0$ (17) a trois racines distinctes (2, 3 et 12);

$X^3 - 9X - 8 \equiv 0$ (17) a trois racines distinctes (7, 11 et 16);

$X^3 - X - 6 \equiv 0$ (17) a trois racines distinctes (2, 6 et 9), ....

4° On peut quel que soit le module N premier donner une forme universelle à $\Delta_{2N-1} \equiv 0$ (N), avec $N = 6p + k$.

Les coefficients successifs sont en effet pour le module N successivement congrus à 1, 2, 7, 30, 143, 728, ... et plus généralement à

$$\chi_i = \frac{(i+1)(i+2)\ldots(3i-2)}{(2i-1)!},$$

ce qui conduit à écrire

$$(4) \qquad \Delta_{2N-1} \equiv \varpi^{K-5} t \sum_{i=0}^{i=2p+1} \chi_i (\varpi^3)^{2p+1-i} (t^2)^i \quad (N).$$

La relation (4) permet d'écrire pour deux nombres premiers consécutifs $N_1$ et $N_1 + 2$, une congruence unique qui doit être vérifiée pour tous les nombres $a$ et $b$ tels que $t$ ne soit multiple d'aucun des deux nombres $N_1$ et $(N_1 + 2)$.

*Exemple.* — Pour $N_1 = 17$, $N_1 + 2 = 19$, cette congruence s'écrit

$$(\varpi^3)^5 + 2(\varpi^3)^4 t^2 + 7(\varpi^3)^3 t^4 + 30(\varpi^3)^2 t^6 + 143 \varpi^3 t^8 + 728 t^{10} \equiv 0 \quad (N).$$

C. GÉNÉRALISATIONS. — 1° Définissons le symbole ${}^{(\lambda)}\Delta_n$ par

$$(5) \qquad {}^{(\lambda)}\Delta_n = (x_1 + x_2 + \ldots + x_\lambda)^n + (-1)^n(x_1^n + x_2^n + \ldots + x_\lambda^n)$$

$n$ étant un entier positif quelconque.

Posons, sans répétition de terme ni d'indice,

$$u_1 = \sum x_i, \qquad u_2 = \sum x_i x_j, \qquad u_3 = \sum x_i x_j x_k, \qquad \ldots, \qquad u_\lambda = x_1 x_2 \ldots x_\lambda;$$

$$v_2 = u_1^2 - u_2, \qquad v_3 = [u_1 u_2 - u_3], \qquad \ldots, \qquad v_\lambda = [u_1 u_{\lambda-1} - u_\lambda], \qquad v_{\lambda-1} = u_1 u_\lambda$$

$(-x_1)$, $(-x_2)$, ..., $(-x_\lambda)$ et $(x_1 + x_2 \ldots x_\lambda)$ sont les racines de l'équation

$$(6) \qquad X^{\lambda+1} - v_2 X^{\lambda-1} - v_3 X^{\lambda-2} - \ldots - v_\lambda = 0.$$

L'équation (6) permet alors d'écrire pour des nombres quelconques entiers ou non, rationnels ou non, sous une forme relativement très simple, les valeurs successives de ${}^{(\lambda)}\Delta_n$ pour $n$ quelconque. Si l'on décompose, en effet, de toutes les façons possibles $n$ en sommes du type

$$n = \mu\mu' + \nu\nu' + \ldots \omega\omega',$$

où $\mu$, $\nu$, ..., $\omega$ sont des entiers positifs tous différents et tels que

$$1 < \mu < \nu < \ldots \omega \leqq n,$$

on a

$$\Delta_n = \frac{n(\mu' + \nu' + \ldots + \omega' - 1)!}{\mu'!\,\nu'!\ldots\omega'!}\varphi_\mu^{\mu'}\varphi_\nu^{\nu'}\ldots\varphi_\omega^{\omega'}.$$

Dans le cas particulier où $\lambda = 2$, et en écrivant $\varphi_2 = w$, $\varphi_3 = t$, et si $\mu'$ et $\omega'$ désignent tous les entiers possibles tels que

$$n = 2\mu' + 3\omega',$$

on a [2]

$${}^{(2)}\Delta_n = \sum \frac{(\mu' + \omega' - 1)!}{\mu'!\,\omega'!}\omega^{\mu'}t^{\omega'}.$$

*Exemples* :

I. $\lambda = 3$, trois variables auxiliaires $\varphi_2\ \varphi_3\ \varphi_4$. On a

$${}^{(3)}\Delta_{13} = 13\varphi_3(\varphi_2^5 + 4\varphi_2^3\varphi_4 + 2\varphi_3^2\varphi_2^2 + 3\varphi_4^2\varphi_2 + \varphi_3^2\varphi_4).$$

II. $\lambda = 4$, quatre variables auxiliaires $\varphi_2\ \varphi_3\ \varphi_4\ \varphi_5$. On a

$${}^{(4)}\Delta_7 = 7(\varphi_2\varphi_5 + \varphi_3\varphi_2^2 + \varphi_3\varphi_4).$$

2° Si tous les nombres $x_i$ sont entiers, à chaque nombre N correspond une congruence associable à N vérifiée quel que soit $x_i$ pourvu que $\varphi_{\lambda+1}$ soit premier avec N.

Cette congruence s'écrit :

$$(7) \qquad {}^{(\lambda)}\Delta_{2N-1} \equiv 0 \quad (N).$$

La congruence (7) est la condition nécessaire (mais non suffisante) pour que la congruence suivante aux coefficients entiers choisis arbitrairement

$$(8) \qquad X^{\lambda+1} - \varphi_2 X^{\lambda-1} - \varphi_3 X^{\lambda-2} - \ldots - \varphi_{\lambda+1} \equiv 0 \quad (N),$$

ait $\lambda$ racines réelles distinctes ou non.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) *Cf.* S. Thouvenot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1890 et 2050.

(2) Cette formule est plus simple que celle qui avait été donnée précédemment, *cf.* S. Thouvenot, *loc. cit.*

(4, *rue Léon-Bonnat, Paris*, 16e.)

ARITHMÉTIQUE. — *Transformation linéaire d'un système diophantien linéaire* (1). Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On donne le nombre de solutions de tout système diophantien linéaire, dont le domaine se déduit d'un polygone plan, entier dans un réseau de l'espace, par une transformation linéaire à coefficients entiers.

*Définitions et notations.* — La transformation $X' = aX + bY + cZ$, $Y' = a'X + b'Y + c'Z$, $Z' = a''X + b''Y + c''Z$ (coefficients entiers à déterminant non nul) s'appelle *transformation linéaire entière.* $[a, b, c]$ *désigne le plus grand commun diviseur de* $a$, $b$, $c$. Rappelons que pour tout plan réticulaire $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = \delta$, on peut supposer $[\alpha, \beta, \gamma] = 1$, et que les paramètres directeurs $a$, $b$, $c$ d'une droite sont ses *directeurs*, s'ils sont entiers et que $[a, b, c] = 1$.

Théorème 1. — *La transformation linéaire entière* $X' = aX + bY + cZ$, $Y' = a'X + b'Y + c'Z$, $Z' = a''X + b''Y + c''Z$ *multiplie l'aire réticulaire de toute portion du plan* $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = \delta$, *où* $[\alpha, \beta, \gamma] = 1$, *par*

$$k = \left[ \begin{vmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ a' & b' & c' \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ \alpha & \beta & \gamma \end{vmatrix} \right].$$

Dans le plan P parallèle $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = 0$ considérons deux points $M_1(X_1, Y_1, Z_1)$, $M_2(X_2, Y_2, Z_2)$ tels que le parallélogramme $\Pi$ construit sur $OM_1$, $OM_2$ soit de base pour le réseau des points entiers de P; $\Pi$ a donc pour aire réticulaire $S = 1$. On sait [8] que les projections de $\Pi$ sur les faces du trièdre de coordonnées ont pour aires réticulaires

$$Y_1Z_2 - Y_2Z_1 = \alpha, \quad Z_1X_2 - Z_2X_1 = \beta, \quad X_1Y_2 - X_2Y_1 = \gamma.$$

En posant

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix} = D,$$

la transformation mentionnée dans l'énoncé s'écrit aussi

$$DX = \begin{vmatrix} X' & b & c \\ Y' & b' & c' \\ Z' & b'' & c'' \end{vmatrix}, \quad DY = \begin{vmatrix} a & X' & c \\ a' & Y' & c' \\ a'' & Z' & c'' \end{vmatrix}, \quad DZ = \begin{vmatrix} a & b & X' \\ a' & b' & Y' \\ a'' & b'' & Z' \end{vmatrix} \quad (D \neq 0)$$

Le transformé du plan P est donc

$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ a' & b' & c' \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix} X' + \begin{vmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix} Y' + \begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ \alpha & \beta & \gamma \end{vmatrix} Z' = 0.$$

D'après [8] les aires réticulaires $S'$, $S'_Z$ du parallélogramme transformé de $\Pi$ et de sa projection sur XOY sont liées par

$$S' = \frac{kS'_Z}{\begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ \alpha & \beta & \gamma \end{vmatrix}}.$$

Donc $S' = k$, car

$$S'_Z = X'_1 Y'_2 - Y'_1 X'_2 = \begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ Y_1 Z_2 - Y_2 Z_1 & Z_1 X_2 - Z_2 X_1 & X_1 Y_2 - X_2 Y_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ \alpha & \beta & \gamma \end{vmatrix}.$$

*Remarque. — Ce théorème en X, Y, Z s'étend facilement au cas de n variables.*

THÉORÈME 2. — *Soit* S *l'aire réticulaire d'un polygone entier* P *du plan* $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = \delta$, *où* $[\alpha, \beta, \gamma] = 1$. *Soit l la longueur réticulaire d'un côté de* P, *de directeurs* A, B, C *et* P' *le polygone déduit de* P *par la transformation linéaire entière* $X' = aX + bY + cZ$, $Y' = a'X + b'Y + c'Z$, $Z' = a''X + b''Y + c''Z$. *Le nombre de points entiers intérieurs à* P' *est*

$$i' = kS - \frac{1}{2}\sum l[aA + bB + cC,\ a'A + b'B + c'C,\ a''A + b''B + c''C] + 1,$$

où $k$ désigne le plus grand commun diviseur des déterminants

$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ a' & b' & c' \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ \alpha & \beta & \gamma \end{vmatrix}.$$

En effet, $i' = S' - (L'/2) + 1$, où $S'$ et $L'$ sont l'aire et le périmètre réticulaires de P' [5]; or

$$S' = kS \quad \text{et} \quad L' = \sum l[aA + bB + cC,\ a'A + b'B + c'C,\ a''A + b''B + c''C].$$

*Exemple d'application diophantienne : Combien y a-t-il de triplets de nombres relatifs* X, Y, Z, *qui rendent entiers* $X' = aX + bY + cZ$, $Y' = a'X + b'Y + c'Z$, $Z' = a''X + b''Y + c''Z$ (*coefficients entiers à déterminant non nul*) *et qui vérifient le système*

$$2X + 3Y + 6Z = 6, \quad 2X + 5Y + 6Z < 14, \quad 10X + 21Y + 48Z > 0,$$
$$4X + 3Y > 12, \quad X + 6Z < 3.$$

Le domaine P est le quadrilatère entier $(3,0,0)(0,4,-1)(6,4,-3)(9,-2,-1)$. L'aire de sa projection sur XOY est $S_Z = i + (p/2) - 1 = 22 + (12/2) - 1 = 27$. Donc l'aire réticulaire de P est $S = S_Z/6 = 27/6 = 4{,}5$. Les côtés de P ont pour longueurs réticulaires 1, 2, 1, 1 et pour directeurs $(3, -4, 1)$, $(3, 0, -1)$, $(3, -6, 2)$, $(-6, 2, 1)$. Posons

$$\begin{aligned} &[3a - 4b + c,\ 3a' - 4b' + c',\ 3a'' - 4b'' + c''] \\ &+ 2[-3a + c,\ -3a' + c',\ -3a'' + c''] \\ &+ [3a - 6b + 2c,\ 3a' - 6b' + c',\ 3a'' - 6b'' + c''] \\ &+ [-6a + 2b + c,\ -6a' + 2b' + c',\ -6a'' + 2b'' + c''] = L', \end{aligned}$$

$$\left[\begin{vmatrix} 2 & 3 & 6 \\ a' & b' & c' \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a & b & c \\ 2 & 3 & 6 \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ 2 & 3 & 6 \end{vmatrix}\right] = k.$$

Le nombre cherché est $N = 4,5\,K - (L'/2) + 1$.

**Théorème 3.** — *Une droite est réticulaire si, et seulement si, ses projections sur les trois plans de coordonnées le sont* ([2]).

Montrons que la condition évidemment nécessaire, est suffisante. Exprimons que les projections de la droite $\Delta$ sur XOY et YOZ sont réticulaires :

$$AX + BY = c, \qquad [A, B] = 1, \qquad A'Z + B'Y = c', \qquad [A'B'] = 1,$$

ou, en mettant en évidence $[A, A'] = \alpha$ et $[B, B'] = \beta$,

$$\alpha a X + \beta B Y = c, \qquad [\alpha a, \beta b] = 1, \tag{1}$$

$$\alpha a' + \beta b' Y = c', \qquad [\alpha a', \beta b'] = 1. \tag{2}$$

Comme la projection $\alpha(ab'X - a'bZ) = cb' - bc'$ de $\Delta$ sur XOZ est réticulaire, $cb' - bc' = m\alpha$ ($m$ entier).

Si $(X_0, Y_0)$ et $(X_1, Y_1)$ sont des solutions particulières de (1) et de (2) respectivement, les valeurs de Y de la solution générale sont $Y = Y_0 + k\alpha a$, $Y = Y_1 + k'\alpha a'$. $\Delta$ est donc réticulaire si $\alpha(aK - a'K') = Y_1 - Y_0$ a des solutions entières en $k$ et $k'$, c'est-à-dire si $Y_1 - Y_0 = n\alpha$ ($n$ entier). Or cela résulte de

$$\alpha a X_0 + \beta b Y_0 = c, \quad \alpha a' Z_1 + \beta b' Y_1 = c', \quad \alpha(ab'X_0 - ba'Z_1) - \beta bb'(Y_1 - Y_0) = cb' - bc' = m\alpha.$$

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) Suite des Notes [40], [8], [5], *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1367; 242, 1956, p. 1844; 241, 1955, p. 686.

([2]) Ce théorème permet de discuter (et de résoudre) le système diophantien

$$aX + \beta Y + cZ = d, \qquad \alpha' X + b' Y + c' Z = d'.$$

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Bidualité et structure des foncteurs dérivés de* $\varprojlim$ *dans la catégorie des modules sur un anneau régulier.* Note de

M. **Jan-Erik Roos**, présentée par M. Jean Leray.

Cette première Note est de nature préparatoire. Nous exposons ici quelques résultats de bidualité des modules de type fini sur un anneau régulier. (Rappelons qu'un anneau régulier est un anneau commutatif nœthérien de dimension homologique globale finie.) Dans une deuxième Note, nous montrerons comment ces résultats, joints à la théorie générale des foncteurs dérivés de $\varprojlim$ (1), permettent d'obtenir des théorèmes précis sur la structure des $\varprojlim^{(p)}$.

Nos résultats de bidualité seront basés sur une suite spectrale que M. Grothendieck a bien voulu me communiquer.

*Suite spectrale de Grothendieck (SPG). — Soit* $\Lambda$ *un anneau régulier et* M *un* $\Lambda$ *-module de type fini. Alors il existe une suite spectrale de* $\Lambda$*-modules aboutissant à* $H^*$ *où* $H^n = 0$, $n \neq 0$ *et* $H^0 = M$, *avec comme premier terme*

$$E_2^{pq} = \mathrm{Ext}_\Lambda^p(\mathrm{Ext}_\Lambda^{-q}(M, \Lambda), \Lambda).$$

Grothendieck démontre ceci en prenant une résolution projective $P_*$ de M, de type fini en chaque dimension. Posons $L^* = \mathrm{Hom}_\Lambda(P_*, \Lambda)$. On voit facilement que $P_* = \mathrm{Hom}_\Lambda(L^*, \Lambda)$. Maintenant SPG n'est autre chose que la suite spectrale de Künneth pour $\mathrm{Hom}_\Lambda(L^*, \Lambda)$.

Ainsi SPG définit une filtration fonctorielle de M :

$$M = M(0) \supset M(1) \supset M(2) \supset \ldots \supset M(k) \supset \ldots.$$

Disons que M a filtration $\geq k$ si $M(i-1) = M(i)$ pour $i \leq k$. Il est clair qu'on a $M(i) = 0$, pour $i > \dim \Lambda$.

Théorème 1. — *Soient* $\Lambda$ *un anneau régulier et* M *un* $\Lambda$*-module de type fini. Alors :*

($\alpha$) $\mathrm{Ext}_\Lambda^p(\mathrm{Ext}_\Lambda^q(M, \Lambda), \Lambda) = 0$, $p < q$.

($\beta$) $M(i)$ *est maximal parmi les sous-modules* N *de* M *tels que :* $N_\mathfrak{p} = 0$ *pour tout idéal premier* $\mathfrak{p}$ *de* $\Lambda$ *avec* $\mathrm{ht}(\mathfrak{p}) < i$. (ht, hauteur).

($\gamma$) *Si* M *a filtration* $\geq k$, *alors il en est de même pour chaque sous-module et chaque module quotient de* M.

($\delta$) *Soit* N *un autre* $\Lambda$*-module de type fini. Alors* $\mathrm{Ext}_\Lambda^q(M, N)$ *et* $\mathrm{Tor}_q^\Lambda(M, N)$ *ont filtration* $\geq q$.

($\varepsilon$) *Nous avons une suite exacte*

$$(1) \qquad 0 \to M(j)/M(j+1) \to \mathrm{Ext}_\Lambda^j(\mathrm{Ext}_\Lambda^j(M, \Lambda), \Lambda) \to Q_j(M) \to 0,$$

*où l'injection est définie par* SPG *en vertu de* ($\alpha$), *et le conoyau* $Q_j(M)$ *a filtration* $\geq j+2$.

($\zeta$) $\mathrm{Ext}^i_\Lambda(M(j), \Lambda) = 0$, $i < j$.

($\eta$) *Posons* $L_s(M) = \mathrm{Ext}^s_\Lambda(\mathrm{Ext}^s_\Lambda(M, \Lambda), \Lambda)$. *Alors* $L_s(M) = L_s(L_s(M))$.

($\theta$) $\mathrm{Ext}^q_\Lambda(L_s(M), \Lambda)$ *a filtration* $\geq q+2$ *pour* $q > s$.

*Démonstration.* — Il est clair que ($\alpha$) est une conséquence directe de SPG, si $\dim \Lambda = 1$. Dans le cas général, on voit en localisant qu'il suffit de démontrer ($\alpha$) pour des anneaux *locaux* réguliers. Supposons ceci fait en dimension $< \nu$, et faisons-le pour $\dim \Lambda = \nu$. Pour ceci, fixons $i$ et $j$ ($i < j$) et posons $L = \mathrm{Ext}^i_\Lambda(\mathrm{Ext}^j_\Lambda(M, \Lambda), \Lambda)$.

Si $\mathfrak{p}$ est un idéal premier de $\Lambda$, de hauteur $< \nu$, alors

$$L_\mathfrak{p} = \mathrm{Ext}^i_{\Lambda_\mathfrak{p}}\left(\mathrm{Ext}^j_{\Lambda_\mathfrak{p}}(M_\mathfrak{p}, \Lambda_\mathfrak{p}), \Lambda_\mathfrak{p}\right) = 0,$$

en vertu de l'hypothèse de récurrence, car $\Lambda_\mathfrak{p}$ est régulier et

$$\dim \Lambda_\mathfrak{p} = \mathrm{ht}(\mathfrak{p}) < \nu \quad ([2]).$$

Ainsi le support de L [3] est formé des idéaux de hauteur maximale, c'est-à-dire de l'unique idéal maximal de $\Lambda$. Mais L est alors de longueur finie, donc [2]

$$(2) \qquad \mathrm{Ext}^s_\Lambda\left(\mathrm{Ext}^i_\Lambda\left(\mathrm{Ext}^j_\Lambda(M, \Lambda), \Lambda\right), \Lambda\right) = 0, \qquad i < j, \qquad s < \nu,$$

$$(3) \qquad l\left[\mathrm{Ext}^\nu_\Lambda\left(\mathrm{Ext}^i_\Lambda\left(\mathrm{Ext}^j_\Lambda(M, \Lambda), \Lambda\right), \Lambda\right)\right] = l\left[\mathrm{Ext}^i_\Lambda\left(\mathrm{Ext}^j_\Lambda(M, \Lambda), \Lambda\right)\right],$$

Remplaçons maintenant M par $\mathrm{Ext}^j_\Lambda(M, \Lambda)$ dans SPG. En vertu de (2), SPG dégénère fortement, et en l'explicitant pour tout $j$, utilisant (3), on arrive finalement à ($\alpha$) pour $\dim \Lambda = \nu$, ce qui achève l'induction. De plus, ces suites spectrales nous donnent

$$(4) \qquad \mathrm{Ext}^\nu_\Lambda \mathrm{Ext}^j_\Lambda \mathrm{Ext}^\nu_\Lambda = 0, \quad j \neq \nu \qquad \text{et} \qquad \mathrm{Ext}^{\nu-1}_\Lambda \mathrm{Ext}^j_\Lambda \mathrm{Ext}^\nu_\Lambda = 0, \quad j \neq \nu - 1,$$

non seulement pour $\Lambda$ local, mais aussi pour $\Lambda$ régulier de dimension $\nu$, auquel cas nous revenons maintenant pour démontrer ($\beta$).

Pour un idéal premier $\mathfrak{p}$ de $\Lambda$ avec $\mathrm{ht}(\mathfrak{p}) < i$, il résulte de SPG que $(M(i)/M(i+1))_\mathfrak{p} = 0$, d'où $M(i)_\mathfrak{p} = 0$ par récurrence. Soit $\overline{M(i)}$ l'unique sous-module de M, maximal pour la propriété de ($\beta$). Nous venons de démontrer que $\overline{M(i)} \supset M(i)$, et de plus $\overline{M(0)} = M(0)$. Si $\overline{M(i)} = M(i)$ pour $i < k$, alors l'égalité est valable pour $i = k$ aussi. Pour démontrer ceci, il suffit de voir que le support de $\overline{M(k)}/M(k)$ est vide. Soit $\mathfrak{p}$ un idéal premier de $\Lambda$ avec $\mathrm{ht}(\mathfrak{p}) < \nu$. Il est facile de voir que $M(k)_\mathfrak{p} = M_\mathfrak{p}(k)$, cette dernière filtration se rapportant à la structure de $\Lambda_\mathfrak{p}$-module sur $M_\mathfrak{p}$. On peut supposer par récurrence sur $\dim \Lambda$, que $M_\mathfrak{p}(k) = \overline{M_\mathfrak{p}(k)}$. Or $\left(\overline{M(k)}\right)_\mathfrak{p}$, qui contient $\overline{M_\mathfrak{p}(k)}$ a comme $\Lambda_\mathfrak{p}$-module la propriété pour laquelle $\overline{M_\mathfrak{p}(k)}$ est maximal. Donc $\left(\overline{M(k)}\right)_\mathfrak{p} = \overline{M_\mathfrak{p}(k)} = M_\mathfrak{p}(k) = M(k)_\mathfrak{p}$, c'est-à-dire

$(\overline{M(k)}/M(k))_{\mathfrak{p}} = 0$. Soit maintenant $\mathfrak{p}$ tel que ht $(\mathfrak{p}) = \nu$. Il est clair que

$$M(k-1) = \overline{M(k-1)} \supset \overline{M(k)} \supset M(k)$$

et $(\overline{M(k)}/M(k))_{\mathfrak{p}}$ est donc un sous-module de $(M(k-1)/M(k))_{\mathfrak{p}}$. lui-même sous-module de $\mathrm{Ext}_{\Lambda_{\mathfrak{p}}}^{k-1}\left(\mathrm{Ext}_{\Lambda_{\mathfrak{p}}}^{k-1}(M_{\mathfrak{p}}, \Lambda_{\mathfrak{p}}), \Lambda_{\mathfrak{p}}\right)$ comme il résulte de SPG, utilisant ($\alpha$). Or $(\overline{M(k)}/M(k))_{\mathfrak{p}}$ est de longueur finie, donc zéro, comme il résulte de la formule (4), appliquée à $\Lambda_{\mathfrak{p}}$.

On a donc démontré ($\beta$) et ($\gamma$), ($\delta$), ($\varepsilon$) en sont des conséquences évidentes; ($\zeta$), ($\eta$) résultent de ($\alpha$), ($\varepsilon$) et la suite exacte des Ext. Pour démontrer ($\theta$), soit $\mathfrak{p}$ un idéal premier de $\Lambda$, avec ht $(\mathfrak{p}) < q + 2$, $q > s$. Alors

$$\mathrm{Ext}_{\Lambda}^{q}(L_s(M), \Lambda)_{\mathfrak{p}} = \mathrm{Ext}_{\Lambda_{\mathfrak{p}}}^{q}\left(\mathrm{Ext}_{\Lambda_{\mathfrak{p}}}^{s}\left(\mathrm{Ext}_{\Lambda_{\mathfrak{p}}}^{s}(M_{\mathfrak{p}}, \Lambda_{\mathfrak{p}}), \Lambda_{\mathfrak{p}}\right), \Lambda_{\mathfrak{p}}\right) = 0.$$

Ceci est évident pour ht $(\mathfrak{p}) < q$. Pour ht $(\mathfrak{p}) = q$ ou $q + 1$ ceci résulte de (4), avec $\Lambda$ remplacé par $\Lambda_{\mathfrak{p}}$, et le théorème 1 est donc entièrement démontré (4).

(1) J.-E. Roos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3702.
(2) J.-P. Serre, *Algèbre locale, Multiplicités*, Cours au Collège de France, 1957-1958, rédigé par P. Gabriel.
(3) N. Bourbaki, *Algèbre commutative*, chap. 1-2, Paris, Hermann, 1961.
(4) MM. A. Grothendieck et J.-P. Serre m'ont donné un contre-exemple à une formulation antérieure — par trop optimiste — du théorème 1.

(*Université de Lund, Suède.*)

PROBLÈMES AUX VALEURS PROPRES. — *Évaluations par défaut pour une somme quelconque de valeurs propres $\gamma_k$ d'un opérateur $C = A + B$ à l'aide de valeurs propres $\alpha_i$ de A et $\beta_j$ de* B. Note (*) de MM. **Joseph Hersch** et **Bruno Zwahlen**, présentée par M. Paul Montel.

A l'aide de caractérisations variationnelles relativement simples (voisines de celles d'Amir-Moéz et Wielandt), nous généralisons des inégalités déjà annoncées [1]. D'autres résultats ont été notamment obtenus par H. Weyl (1912), A. Amir-Moéz, Ky Fan, A. Horn, V. Lidskii, H. Wielandt. Ces raisonnements, de type algébrique, s'appliquent également à des problèmes de physique mathématique.

1. Soit A une matrice hermitienne à N lignes et colonnes, de valeurs propres $\alpha_1 \geqq \alpha_2 \geqq \ldots \geqq \alpha_N$ ; nous définissons [*cf.* [1]] la *trace de Rayleigh* $TR^A[L_m]$ *d'un sous-espace linéaire* $L_m \subset L_N$ :

$$TR^A[L_m] = \sum_{i=1}^{m} \vec{x}_i A \vec{x}_i = \sum_{i=1}^{m} A(\vec{x}_i, \vec{x}_i),$$

où les vecteurs $\vec{x}_i \in L_m$ et $\vec{x}_i . \vec{x}_j = \delta_{ij}$. Il est immédiat que

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_m = \operatorname*{Max}_{L_m \subset L_N} TR^A[L_m].$$

Le maximum est atteint lorsque $L_m$ est *l'espace linéaire* $L_m^A$ *engendré par les m premiers vecteurs propres de* A.

2. *Deux caractérisations variationnelles* d'une somme *quelconque* de valeurs propres. — Soit $1 \leqq i_1 < i_2 < \ldots < i_m \leqq N$; alors

$$(1) \qquad \alpha_{i_1} + \alpha_{i_2} + \ldots + \alpha_{i_m} = \min_{\substack{L_m \subset L_N \\ \forall_{r=1}^{m} L_m \supset \text{un } L_r \subset L_{i_r}^A}} TR^A[L_m].$$

En effet : $L_m \ni$ un $\vec{x}_1$ (normé) $\in L_{i_1}^A$, $A(\vec{x}_1, \vec{x}_1) \geqq \alpha_{i_1}$; $L_m \supset$ un $L_2 \subset L_{i_2}^A$; $L_2 \ni \vec{x}_1$ et $L_2 \ni$ un $\vec{x}_2 \perp \vec{x}_1$, $A(\vec{x}_2, \vec{x}_2) \geqq \alpha_{i_2}$; etc. ; $TR^A[L_m] \geqq \alpha_{i_1} + \ldots + \alpha_{i_m}$.

*Remarques.* — *a.* Si certains indices $i_r = N - m + r$, les conditions correspondantes sont automatiquement satisfaites (superflues).

*b.* Si $i_{r+1} = i_r + 1$, la condition numéro $r$ devient superflue : c'est une conséquence de celle numéro $r + 1$.

$$(2) \qquad \alpha_{i_1} + \alpha_{i_2} + \ldots + \alpha_{i_m} = \operatorname*{Max}_{\substack{L_m \subset L_N \\ \forall_{t=1}^{m} L_m \supset \text{un } L_{m-t+1} \perp L_{i_t - 1}^A}} TR^A[L_m].$$

Cette condition équivaut à $L_m \perp$ un $L_{i_t - t} \subset L_{i_t - 1}$ ; donc

$$(2') \qquad \alpha_{i_1} + \alpha_{i_2} + \ldots + \alpha_{i_m} = \operatorname*{Max}_{\substack{L_m \subset L_N \\ \forall_{t=1}^{m} L_m \perp \text{un } L_{i_t - t} \subset L_{i_t - 1}^A}} TR^A[L_m].$$

*Remarques duales.* — *a.* Si certains indices $i_t = t$, les conditions correspondantes deviennent superflues. (Cas particulier : § 1.)

*b. Si* $i_{t+1} = i_t + 1$, la condition numéro $t+1$ devient superflue : c'est une conséquence de celle numéro $t$.

3. *Méthode générale.* — Soient A et B des N-matrices hermitiennes, et $C = A + B$; $\alpha_1 \geqq \ldots \geqq \alpha_N$, $\beta_1 \geqq \ldots \geqq \beta_N$ et $\gamma_1 \geqq \ldots \geqq \gamma_N$ leurs valeurs propres. On obtiendra une inégalité du type

$$\gamma_{k_1} + \ldots + \gamma_{k_m} \geqq \alpha_{i_1} + \ldots + \alpha_{i_m} + \beta_{j_1} + \ldots + \beta_{j_m}$$

chaque fois qu'on pourra démontrer l'existence d'un $L_m$ satisfaisant à la fois aux conditions (1) pour A et B, et aux conditions (2′) pour C :

$$\overset{m}{\underset{1}{\forall}}{}_r L_m \supset \text{un } L_r \subset L^A_{i_r}; \qquad \overset{m}{\underset{1}{\forall}}{}_s L_m \supset \text{un } L_s \subset L^B_{j_s}; \qquad \overset{m}{\underset{1}{\forall}}{}_t L_m \perp \text{un } L_{k_t - t} \subset L^C_{k_t - 1};$$

alors

$$\sum \alpha_{i_r} + \sum \beta_{j_s} \leqq TR^A[L_m] + TR^B[L_m] = TR^C[L_m] \leqq \sum \gamma_{k_t}.$$

4. *Une classe d'inégalités.* — Soient

$$1 \leqq k_1 < k_2 < \ldots < k_{p+q} \leqq N;$$

$$p = p_1 + p_2 + \ldots + p_\mu \quad \text{et} \quad q = q_1 + q_2 + \ldots + q_\mu$$

$$(p_1, \ldots, p_\mu, q_1, \ldots, q_{\mu-1} \text{ entiers} > 0, \ q_\mu \text{ entier} \geqq 0);$$

alors

$$(3) \quad \sum_{i=1}^{p+q} \gamma_{k_i} \geqq \sum_{i=1}^{p_1} \alpha_{k_i} + \sum_{i=p_1+1}^{p_1+q_1} \beta_{k_i - p_1} + \sum_{i=p_1+q_1+1}^{p_1+q_1+p_2} \alpha_{k_i - q_1} + \sum_{i=p_1+q_1+p_2+1}^{p_1+q_1+p_2+q_2} \beta_{k_i - p_1 - p} + \ldots$$
$$+ \sum_{i=p_1+q_1+\ldots+p_{\mu-1}+q_{\mu-1}+1}^{p_1+q_1+\ldots+p_{\mu-1}+q_{\mu-1}+p_\mu} \alpha_{k_i - q_1 - q_2 - \ldots - q_{\mu-1}}$$
$$+ \sum_{i=p+q-q_\mu+1}^{p+q} \beta_{k_i - p} + \sum_{j=0}^{q-1} \alpha_{N-j} + \sum_{j=0}^{p-1} \beta_{N-j}.$$

La démonstration se fait par construction progressive d'un espace linéaire $L_{p+q}$; on l'indiquera ici dans *un exemple* seulement :

$$(4) \qquad \gamma_2 + \gamma_4 \geqq \alpha_2 + \beta_3 + \alpha_N + \beta_N.$$

En effet : $L^A_2 \ni \text{un } \vec{x} \perp L^C_1$; nous allons construire un $L_2$ contenant $\vec{x}$; $L^C_3 \supset \text{un } \tilde{L}_2 \perp \vec{x}$; ce $\tilde{L}_2 \supset L^C_1$; $L^B_3 \ni \text{un } \vec{y} \perp \tilde{L}_2$, donc aussi $\vec{y} \perp L^C_1$; considérons *l'espace vectoriel* L *engendré* par $\vec{x}$ *et* $\vec{y}$; si $\vec{x} \parallel \vec{y}$, on complétera L à l'aide d'un vecteur quelconque de $L_N$ orthogonal à $\tilde{L}_2$ (c'est toujours possible puisque $N \geqq 4$) : nous obtenons un $L_2$ tel que $\vec{x}, \vec{y} \in L_2 \perp \tilde{L}_2 \supset L^C_1$ : en vertu du paragraphe 3, l'inégalité (4) est démontrée.

*D'autres inégalités* (reposant aussi sur le paragraphe 3) s'obtiennent par « glissement des indices ». Ainsi :

$$\gamma_1 + \gamma_5 \geqq \alpha_2 + \beta_3 + \alpha_N + \beta_N. \tag{4'}$$

5. *Remarques.* — 5.1. Si les matrices sont semi-définies : $A \geqq 0$, $B \geqq 0$, on peut supprimer dans (3), (4), (4') les termes $\alpha_N$, $\beta_N$, $\alpha_{N-1}$, ...; on remarque *alors* que la somme des indices des $\alpha$ et des $\beta$ y est égale à celle des $\gamma$ *moins pq*. La formulation « invariante par translation » indiquée dans ce travail, fait suite à une remarque de H. Wielandt.

5.2. Tous nos raisonnements restent valables pour des opérateurs hermitiens dans l'espace de Hilbert. Pour des systèmes vibrants inhomogènes, dont $\rho$ désigne une répartition des masses, on remplacera $\alpha_i$ par $1/\lambda_i^{(\rho_1)}$, $\beta_i$ par $1/\lambda_i^{(\rho_2)}$, $\gamma_i$ par $1/\lambda_i^{(\rho_1+\rho_2)}$ : l'inégalité (3) généralise la seconde Note [1] citée.

(*) Séance du 19 février 1962.

[1] J. HERSCH, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1714 et 2496.

(*École Polytechnique Fédérale, Zurich, et Institut Battelle, Genève.*)

GÉOMÉTRIE. — *Sur la classification des objets géométriques linéaires homogènes de la première classe à deux composantes dans l'espace à deux dimensions.* Note (*) de MM. **Mieczystan Kucharzewski** et **Marek Kuczma**, présentée par M. Georges Bouligand.

Les objets géométriques linéaires et homogènes à deux composantes sont des objets dont les composantes $\omega_1$ et $\omega_2$ se transforment par une transformation des coordonnées d'après la formule

$$\bar{\omega}_j = f_j^i \omega_i \qquad (j = 1, 2). \tag{1}$$

Des exemples de tels objets sont les vecteurs, les vecteurs-densités, etc. Nous supposons dans la suite que l'objet (1) est un objet différentiel pur de la première classe, c'est-à-dire que les coefficients $f_j^i$ ne dépendent que des dérivées premières :

$$A_i^k \overset{\text{df}}{=} \frac{\partial \bar{x}^k}{\partial x^i} \qquad (k, i = 1, 2).$$

Il s'agit donc des objets du type (2, 2, 1) selon la terminologie de Aczél-Gołąb (¹).

Tous les objets du type mentionné ont été déterminés par nous d'une façon générale (sans introduire d'hypothèses de régularité quant aux fonctions $f_j^i$) dans un travail à l'impression dans les *Annales Polonici Mathematici.* Il se pose cependant la question importante de l'équivalence des objets trouvés. Cette notion de l'équivalence (ou similitude) a été introduite par M. S. Gołąb (²). Le problème d'équivalence conduit dans notre cas à un système de deux équations fonctionnelles. Ce système a été résolu par nous, *sans faire d'autre hypothèse que la mesurabilité des fonctions* $f_j^i$.

On montre que tout objet du type mentionné est équivalent à un et seulement à un unique objet contenu dans le tableau ci-dessous.

1. Vecteur contravariant :

$$\bar{\omega}^i = A_j^i \omega^j.$$

2. G-vecteur contravariant :

$$\bar{\omega}^i = \operatorname{sgn} J\, A_j^i \omega^j \qquad (J = \operatorname{dét} A_i^k).$$

3. Le couple de W-densités à une composante :

$$\bar{\omega}_i = |J|\, \omega_i.$$

4. Le couple de G-densités à une composante :

$$\bar{\omega}_i = J\, \omega_i.$$

5. Le couple de biscalaires :

$$\bar{\omega}_i = \operatorname{sgn} J\, \omega_i.$$

6. W-densité contravariante au poids $(-p)$ :

$$\overline{\omega}_i = |J|^p A^i_j \omega^j \qquad (p \neq 0).$$

7. G-densité contravariante au poids $(-p)$ :

$$\overline{\omega}^i = \operatorname{sgn} J \, |J|^p A^i_j \omega^j \qquad (p \neq 0).$$

8. Objet possédant la règle de transformation :

$$\left.\begin{aligned} \overline{\omega}_1 &= \omega_1 \cos[p \ln |J|] - \omega_2 \sin[p \ln |J|] \\ \overline{\omega}_2 &= \omega_1 \sin[p \ln |J|] + \omega_2 \cos[p \ln |J|] \end{aligned}\right\} \; (p > 0).$$

9. Objet possédant la règle de transformation :

$$\left.\begin{aligned} \overline{\omega}_1 &= \operatorname{sgn} J \, \{ \omega_1 \cos[p \ln |J|] - \omega_2 \sin[p \ln |J|] \} \\ \overline{\omega}_2 &= \operatorname{sgn} J \, \{ \omega_1 \sin[p \ln |J|] + \omega_2 \cos[p \ln |J|] \} \end{aligned}\right\} \; (p > 0).$$

*Remarque.* — Observons que chaque formule des n[os] 6-9 contient une famille (à un paramètre $p$) des objets. L'objet envisagé peut être équivalent seulement à un objet de la famille (c'est-à-dire deux objets d'une famille correspondant aux valeurs différentes de $p$ ne sont pas équivalents).

Ajoutons que l'objet 1 (2) peut être englobé dans la famille 6 (7) pour $p = 0$ ainsi que l'objet 5 peut être englobé dans la famille 9 (pour $p = 0$); 8 donne pour $p = 0$ un couple de scalaires, donc un objet de la classe zéro.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

(1) J. Aczél et S. Gołąb, *Monografie Matematyczne*, 39, Warszawa, 1960.

(2) S. Gołąb, *Bull. Acad. Pol. Sc. et Let. Cracovie*, 1950, p. 1-7.

ESPACES DE RIEMANN. — *Les sphères parmi les variétés d'Einstein.* Note (*) de M. **Marcel Berger**, présentée par M. Jean Leray.

1. Une variété riemannienne est dite d'Einstein si sa courbure de Ricci est proportionnelle à sa métrique. Dans [1], un résultat partiel avait été obtenu pour la dimension 4; dans cette Note, nous donnons le résultat suivant, valable en dimension quelconque mais relatif seulement à la déformation analytique réelle de structures d'Einstein à partir d'une structure à courbure constante :

Théorème. — *Soit* V *une variété compacte quatre fois différentielle, munie d'une famille* Riem $(t)$ *de structures riemanniennes dépendant d'un paramètre t, donnée par des ensembles* $\{ g_{ij}(t) \}$ *de tenseurs métriques tels que tous les* $g_{ij}(t)$ *et leurs dérivées jusqu'à l'ordre 3 soient des fonctions continues sur* V *et analytiques en t dans l'intervalle* $]-a, +a[$ $(a > 0)$. *Supposons que : a. quel que soit* $t \in ]-a, +a[$, *la structure* Riem $(t)$ *est d'Einstein; b. la structure* Riem (o) *est à courbure constante strictement positive. Alors, quel que soit* $t \in ]-a, +a[$, *la structure* Riem $(t)$ *est à courbure constante.*

2. La démonstration utilise le résultat suivant de Lichnerowicz [(2), p. 10, formule (6.8)] :

*Soit* V *une variété compacte quatre fois différentiable, munie d'une structure riemannienne trois fois différentiable et d'Einstein; soit* K *la fonction définie sur* V *par* $K = -A + (1/2)B + 2C$, *à partir du tenseur de courbure* $R_{abcd}$ *de* V *par*

$$A = R_{ik}{}^{jk} . R^{ih}{}_{lm} . R_{jh}{}^{lm}, \qquad B = R_{ij}{}^{kh} . R_{kh}{}^{lm} . R_{lm}{}^{ij}, \qquad C = R_{ij}{}^{lm} . R^{jk}{}_{mn} . R_{k}{}^{in}{}_{l}$$

(*dans toute la suite et ici, nous employons la convention classique sur la sommation des indices*). *Alors, si la fonction* K *est positive ou nulle sur* V, *elle est nécessairement nulle sur* V.

Exprimons d'abord que Riem (o) est à courbure constante; pour ce faire, nous choisirons ici et dans toute la suite un système de repères de V qui soit orthonormé pour Riem (o). Le fait que Riem (o) est à courbure constante se traduit alors par le fait que, si l'on désigne par $R_{abcd}(t)$ le tenseur de courbure de Riem $(t)$, on a : tous les $R_{abcd}(0)$ sont nuls sauf les

$$R_{abab}(0) = R_{baba}(0) = -R_{abba}(0) = -R_{baab}(0) = \Delta \ (a \neq b),$$

dont la valeur commune $\Delta$ est constante sur V et strictement négative si Riem (o) est à courbure constante positive.

Exprimons maintenant que Riem $(t)$ est d'Einstein quel que soit $t$; on a par hypothèse : $R_{i}{}^{k}{}_{jk}(t) = e(t) . g_{ij}(t)$ quel que soit $t$, en tout point de V et pour tous $i$, $j$. On peut supposer que $e(t) = 1$ quel que soit $t$; on rappelle d'abord que, $t$ étant fixé, la fonction $e(t)$ est constante sur V. Remarquons alors que si l'on multiplie une métrique $g_{ij}$ par la fonction

constante $e$, son tenseur de courbure $R_{a}{}^{b}{}_{cd}$ garde la même valeur; comme la fonction $e(t)$ est analytique en $t$, on remplacera les structures Riem $(t)$ par les structures définies par les $e(t).g_{ij}(t)$, qui vérifieront encore les hypothèses du théorème, et l'on pourra donc désormais supposer qu'on a $R_{i}{}^{k}{}_{jk}(t) = -t g_{ij}(t)$ pour tout $t$. La conclusion du théorème ne sera pas modifiée, car si une métrique $g_{ij}$ est à courbure constante, il en est évidemment de même de la métrique $e.g_{ij}$. Nous écrirons la condition obtenue sous la forme suivante, plus agréable à dériver : $R_{i}{}^{kj}{}_{k}(t) = -\delta_{i}^{j}$ (avec $\delta_{i}^{j} = 0$ si $i \neq j$ et $\delta_{i}^{i} = 1$ quel que soit $i$). Pour les dérivées d'ordre $\lambda$ en $t$ des tenseurs $R_{abcd}(t)$, on a donc la condition $R^{(\lambda)}{}_{i}{}^{kj}{}_{k}(t) = 0$ quel que soit $t$ et quels que soient $i$, $j$ et pour tout $\lambda$ à partir de 1. On remarquera, c'est utile pour la suite, qu'on a

$$R^{(\lambda)}{}_{i}{}^{kj}{}_{k}(0) = R^{(\lambda)}{}_{ik}{}^{jk}(0) \qquad \text{pour tout } \lambda \geq 1,$$

car

$$R^{(\lambda)}{}_{ik}{}^{jk}(0) = (g_{kl}g^{km}.R_{i}{}^{lj}{}_{m})^{(\lambda)}(0) = (\delta_{l}^{m}.R_{i}{}^{lj}{}_{m})^{(\lambda)}(0) = \delta_{l}^{m}.R^{(\lambda)}{}_{i}{}^{lj}{}_{m}(0) = R^{(\lambda)}{}_{i}{}^{lj}{}_{l}(0).$$

Lemme. — *Supposons que* V *vérifie les hypothèses du théorème ci-dessus, les structures* Riem $(t)$ *étant de plus normées comme on vient de le faire. et que les dérivées en t, pour* $t = 0$, *des tenseurs de courbures* $R_{abcd}(t)$, *vérifient, en un point de* V : $R^{(\lambda)}{}_{ab}{}^{cd}(0) = 0$ *pour* $\lambda = 1, 2, \ldots, \alpha - 1$ *pour tous* $a, b, c, d$, *et qu'il existe* $a, b, c, d$ *tels que* $R^{(\alpha)}{}_{ab}{}^{cd}(0) \neq 0$; *ceci pour un* $\alpha \geq 2$ (*dans le cas* $\alpha = 1$, *seule la deuxième condition est à exiger*). *Alors, au point considéré de* V, *on a* $K(0) = K'(0) = \ldots = K^{(2\alpha-1)}(0) = 0$ *et* $K^{(2\alpha)}(0) > 0$, *pour les dérivées en t de la fonction* $K(t)$.

Le théorème résulte aisément du lemme.

3. *Démonstration du lemme.* — C'est un calcul direct des dérivées $A^{(\lambda)}(0)$, $B^{(\lambda)}(0)$, $C^{(\lambda)}(0)$ en $t$ des termes $A(t)$, $B(t)$, $C(t)$, compte tenu de la valeur des $R_{ab}{}^{cd}(0)$ et de la relation $R^{(\lambda)}{}_{i}{}^{kj}{}_{k}(0) = 0$ qui provient de ce que toutes les structures Riem $(t)$ sont d'Einstein. On obtient successivement :

$$A(0) = R_{ik}{}^{ik}(0).R^{ih}{}_{lm}(0).R_{ih}{}^{lm}(0) = (n-1)\Delta.R^{2}_{ihlm}(0) = 2n(n-1)^{2}\Delta^{3}.$$

Comme $A^{(\lambda)}(0) = (R_{ik}{}^{jk}.R^{ih}{}_{lm}.R_{jh}{}^{lm})^{(\lambda)}(0)$, on aura donc, pour $\lambda = 1, \ldots, 2\alpha - 1$ :

$$A^{(\lambda)}(0) = \lambda.R^{(\lambda)}{}_{ik}{}^{jk}(0).R^{ih}{}_{lm}(0).R_{jh}{}^{lm}(0) + \lambda.R_{ik}{}^{jk}(0).R^{(\lambda)ih}{}_{lm}(0).R_{jh}{}^{lm}(0) + \\ + \lambda.R_{ik}{}^{jk}(0).R^{ih}{}_{lm}(0).R^{(\lambda)}{}_{jh}{}^{lm}(0).$$

Mais on a vu que $R^{(\lambda)}{}_{ik}{}^{jk}(0) = 0$, il reste donc

$$A^{(\lambda)}(0) = \lambda\Delta.R^{(\lambda)ih}{}_{lm}(0).R_{ih}{}^{lm}(0) + \lambda\Delta.R^{ih}{}_{lm}(0).R^{(\lambda)}{}_{ih}{}^{lm}(0) = 4\lambda\Delta^{2}.R^{(\lambda)ih}{}_{ih}(0) = 0.$$

On a donc $A^{(\lambda)}(0) = 0$ pour $\lambda = 1, \ldots, 2\alpha - 1$. Quant au terme $A^{(2\alpha)}(0)$, il comprendra deux types de termes; les premiers composent une somme analogue à celle du calcul ci-dessus, ils correspondent à dériver $2\alpha$ fois un seul des termes du produit qu'est $A(t)$. Comme ci-dessus, on obtient

une somme nulle. Les termes du deuxième type consistent dans la dérivation $\alpha$ fois de deux termes du produit $A(t)$, on a donc

$$A^{(2\alpha)}(o) = \left(\frac{(2\alpha)!}{\alpha!\,\alpha!}\right)(R^{(\alpha)}{}_{ik}{}^{jk}(o).R^{(\alpha)ih}{}_{lm}(o).R_{jh}{}^{lm}(o) + \ldots + R^{(\alpha)}{}_{ik}{}^{jk}(o).R^{ih}{}_{lm}(o).R^{(\alpha)}{}_{jh}{}^{lm}(o) + R_{ik}{}^{jk}(o).R^{(\alpha)ih}{}_{lm}(o).R^{(\alpha)}{}_{jh}{}^{lm}(o)).$$

Les deux premiers termes sont nuls, il reste donc

$$A^{(2\alpha)}(o) = \left(\frac{(2\alpha)!}{\alpha!\,\alpha!}\right)(n-1)\,\Delta.R^{(\alpha)ih}{}_{lm}(o).R^{(\alpha)}{}_{ih}{}^{lm}(o).$$

De la même façon, on trouve

$$B(o) = 4n(n-1)\Delta^3, \qquad C(o) = n(n-1)(n-2)\Delta^3,$$
$$B^{(\lambda)}(o) = C^{(\lambda)}(o) = o \qquad \text{pour } \lambda = 1, \ldots, 2\alpha - 1$$

et

$$B^{(2\alpha)}(o) = 6\left(\frac{(2\alpha)!}{\alpha!\,\alpha!}\right)\Delta.R^{(\alpha)}{}_{ij}{}^{kh}(o).R^{(\alpha)ij}{}_{kh}(o),$$
$$C^{(2\alpha)}(o) = -\frac{3}{2}\left(\frac{(2\alpha)!}{\alpha!\,\alpha!}\right)\Delta.R^{(\alpha)}{}_{ij}{}^{kh}(o).R^{(\alpha)ij}{}_{kh}(o).$$

On en déduit bien, d'abord :

$$K(o) = K'(o) = \ldots = K^{(2\alpha-1)}(o) = o.$$

Et l'on a à évaluer :

$$K^{(2\alpha)}(o) = -(n-1)\left(\frac{(2\alpha)!}{\alpha!\,\alpha!}\right)\Delta.R^{(\alpha)}{}_{ij}{}^{kh}(o).R^{(\alpha)ij}{}_{kh}(o).$$

Mais on a, parce que les repères choisis pour Riem (o) sont orthonormés : $R^{(\alpha)ij}{}_{kh}(o) = R^{(\alpha)}{}_{ij}{}^{kh}(o)$. En effet $R^{(\alpha)ij}{}_{kh}(o) = (g^{ip}g^{jq}g_{kl}g_{hm}.R_{pq}{}^{lm})^{(\alpha)}(o)$; compte tenu des hypothèses du lemme, cette dérivée ne comprend que deux termes éventuellement non nuls :

$$R^{(\alpha)ij}{}_{kh}(o) = (g^{ip}g^{jq}g_{kl}g_{hm})^{(\alpha)}(o).R_{pq}{}^{lm}(o) + \ldots + (g^{ip}g^{jq}g_{kl}g_{hm})(o).R^{(\alpha)}{}_{pq}{}^{lm}(o).$$

Vues les valeurs de $R_{pq}{}^{lm}(o)$, on obtient

$$R^{(\alpha)ij}{}_{kh}(o) = \Delta(\delta^i_k\delta^j_h - \delta^i_h\delta^j_k)^{(\alpha)}(o) + R^{(\alpha)}{}_{ij}{}^{kh}(o) = R^{(\alpha)}{}_{ij}{}^{kh}(o).$$

On a donc

$$K^{(2\alpha)}(o) = -(n-1)\left(\frac{(2\alpha)!}{\alpha!\,\alpha!}\right)\Delta.\sum_{i,j,k,h}(R^{(\alpha)}{}_{ij}{}^{kh}(o))^2;$$

comme $\Delta < o$, les hypothèses du lemme entraînent donc bien $K^{(2\alpha)}(o) > o$.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) M. Berger, *Annali di mathematica*, 53, 1961, p. 89-96.

(2) A. Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*, Paris, Dunod, 1958.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Extension aux éléments aléatoires dans les espaces de Banach $l^p$, m et c d'un critère de convergence presque sûre de A. N. Kolmogoroff*. Note (*) de M. **Jean Delporte**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Étant donnée une suite de v. a. i. [1] centrées $x_1, x_2, \ldots, x_n \ldots$ l'inégalité, où $S_n = x_1 + x_2 \ldots + x_n$ :

$$(1) \qquad \text{Prob}\left\{\sup_{1\leq k\leq n} |S_k| \geq c\right\} \leq \frac{E|S_n|^2}{c^2} = \sum_1^n \frac{E|x_k|^2}{c^2}$$

conduit au critère de convergence p. s. de A. N. Kolmogoroff :

$$(2) \qquad \sum_1^\infty E|x_n|^2 < \infty \quad \Rightarrow \quad \sum_1^\infty x_n \text{ converge p. s}$$

ou, sous la forme équivalente,

$$(3) \qquad E|S_{n+k} - S_n|^2 \to 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_1^\infty x_n \text{ converge p. s.}$$

Plus généralement (sous les mêmes hypothèses) (1) et (3) se généralisent [2] pour tout $r \geq 1$ :

$$(4) \qquad \text{Prob}\left\{\sup_{1\leq k\leq n} |S_k| \geq c\right\} \leq \frac{E|S_n|^r}{c^r},$$

$$(5) \qquad E|S_{n+k} - S_n|^r \to 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_1^\infty x_n \text{ converge p. s.}$$

2. Nous nous proposons d'étendre l'inégalité (4) et le critère p. s. (5) aux e. a. i., d'e. m. nulle, à valeurs dans un espace de Banach $\mathfrak{X}$ [3]. Sous la forme spéciale (2) le critère de convergence p. s. a été étendu [4] aux suites d'e. a. i. d'e. m. nulle dans un espace de Hilbert :

$$(6) \qquad \sum_1^\infty E\|x_n\|^2 < +\infty \quad \Rightarrow \quad \sum_1^\infty x_n \text{ converge fortement p. s.}$$

Mais il est facile de montrer qu'il ne peut s'étendre sous cette forme à tous les espaces de Banach comme le prouve le contre-exemple suivant où $\mathfrak{X} = l^p$, $1 \leq p < 2$, muni de sa base de Schauder : $e_n = (\delta_{1n}, \delta_{2n}, \ldots, \delta_{nn}, \ldots)$. Soit $x_n = \xi_n e_n$ ($\|x_n\| = |\xi_n|$), où $\xi_n$ désigne une suite de v. a. i. n. centrées telles que

$$\sum_1^\infty E|\xi_n|^2 = \sum_1^\infty E\|x_n\|^2 < +\infty,$$

d'où

$$\sum_1^\infty E|\xi_n|^{2p} = c_p \sum_1^\infty (E|\xi_n|^2)^p < \infty,$$

d'où

$$\sum_1^\infty E\{|\xi_n|^p - E|\xi_n|^p\}^2 \leq \sum_1^\infty E|\xi_n|^{2p} < \infty,$$

Or $p$ étant $< 2$, on peut choisir les $\xi_n$ telles que $\sum_1^\infty E|\xi_n|^p = +\infty$; mais le critère (2) nous assure que $\sum_1^\infty \{|\xi_n|^p - E|\xi_n|^p\}$ converge p. s., donc

$$\sum_1^\infty |\xi_n|^p = \lim_{n\to\infty} \left\| \sum_1^n x_k \right\|^p = +\infty \quad \text{p. s.}$$

D'où il résulte ([5]) que p. s. la série $\sum_1^\infty x_n$ n'est pas faiblement convergente et *a fortiori* fortement convergente.

3. Ne pouvant étendre le critère de convergence p. s. sous la forme (2) nous partirons de la forme (5).

LEMME 1. — *Soit* $\mathfrak{X} = l^p$ *ou* $m$, $Y_1 = (\xi_n)$, $Y_2 = (\eta_n)$ *deux e. a. i. de* $\mathfrak{X}$ *d'e. m. nulle et* A *un événement défini par* $Y_1$ *seul; les e. m. conditionnelles satisfont à*

(7) $\quad (m) \quad E\{\|Y_1\|^r | A\} \leq E\{\|Y_1+Y_2\|^r | A\} \quad (r \geq 1),$

(8) $\quad (l^p) \quad E\{\|Y_1\|^p | A\} \leq E\{\|Y_1+Y_2\|^p | A\} \quad (p \geq 1).$

En effet, désignant par $\nu_1$ et $\nu_2$ les mesures de probabilité sur $\mathfrak{X}$ correspondant à $Y_1$ et $Y_2$ :

$$\xi_n = \int_{\mathfrak{X}} (\xi_n + \eta_n)\, d\nu_2 \Rightarrow$$

$$(m) \quad \|Y_1\|^r = \sup_{n\geq 1} |\xi_n|^r \leq \int_{\mathfrak{X}} \sup_{n\geq 1} |\xi_n + \eta_n|^r\, d\nu_2 \quad (r \geq 1),$$

$$(l^p) \quad \|Y_1\|^p = \sum_1^\infty |\xi_n|^p \leq \int_{\mathfrak{X}} \sum_1^\infty |\xi_n + \eta_n|^p\, d\nu_2 \quad (p \geq 1),$$

ce qui permet de conclure pour les e. m. conditionnelles par rapport à A.

LEMME 2. — *Si* $x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$ *désigne une suite d'e. a. i. d'e. m. nulle* $\in l^p$ *ou* $m$ *et* $S_n = x_1 + x_2 + \ldots + x_n$ :

(9) $\quad (m) \quad \operatorname{Prob}\left\{\sup_{1\leq k\leq n} \|S_k\| \geq c\right\} \leq \dfrac{E\|S_n\|^r}{c^r} \quad (r \geq 1),$

(10) $\quad (l^p) \quad \operatorname{Prob}\left\{\sup_{1\leq k\leq n} \|S_k\| \geq c\right\} \leq \dfrac{E\|S_n\|^p}{c^p} \leq \left[\dfrac{E\|S_n\|^r}{c^r}\right]^{\frac{p}{r}} \quad (r \geq p).$

En effet, posant $Y_1 = S_k$ et $Y_2 = S_n - S_k$ dans le lemme 1, soient

$$A = B_k = \left\{ x;\ \sup_{1 \leq h \leq k-1} \| S_h \| < c;\ \| S_k \| \geq c \right\}$$

$$A_n = \left\{ x;\ \sup_{1 \leq k \leq n} \| S_k \| \geq c \right\},$$

les inégalités (7) et (8) impliquent pour $k = 1, 2, \ldots, n$ :

$$(m) \quad c^r P(B_k) \leq E\{ \| S_k \|^r \mid B_k \} \leq E\{ \| S_n \|^r \mid B_k \} \qquad (r \geq 1),$$

$$(l^p) \quad c^p P(B_k) \leq E\{ \| S_k \|^p \mid B_k \} \leq E\{ \| S_n \|^p \mid B_k \} \qquad (p \geq 1);$$

sommant ces inégalités de $k = 1$ à $n$ il vient

$$(m) \quad P\{A_n\} \leq \frac{E\{ \| S_n \|^r \mid A_n \}}{c^r} \leq \frac{E\{ \| S_n \|^r \}}{c^r} \qquad (r \geq 1)$$

$$(l^p) \quad P\{A_n\} \leq \frac{E\{ \| S_n \|^p \mid A_n \}}{c^p} \leq \frac{E\{ \| S_n \|^p \}}{c^p} \leq \left\{ \frac{E \| S_n \|^r}{c^r} \right\}^{\frac{p}{r}} \qquad (r \geq p \geq 1).$$

THÉORÈME. — *Si $x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$ désigne une suite d'e. a. i. d'e. m. nulle à valeurs dans $l^p$ ou $m$, $\sum_1^\infty x_n$ converge fortement p. s. si pour un $r \geq 1$ dans le cas de $m$ et pour un $r \geq p$ dans le cas de $l^p$, $E \| S_{n+k} - S_n \|^r \to 0$ quand $k$ et $n \to \infty$.*

C'est une conséquence immédiate des inégalités (9) et (10).

*Remarque.* — Le critère relatif à $(m)$ s'applique évidemment à ses sous-espaces fermés, notamment $(c)$ et $(c_0)$.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) v. a. ou e. a., variable aléatoire ou élément aléatoire; v. a. i. ou e. a. i., v. a. ou e. a. indépendants; v. a. i. n., v. a. i. normales; e. m., espérance mathématique; p. s., presque sûrement.

(2) M. LOÈVE, *Probability Theory*, New-York, 1955, p. 235, 237 et 263.

(3) On sait qu'un e. a. $x \in \mathfrak{X}$ a pour e. m. $y = E(x)$ s'il existe $y \in \mathfrak{X}$ tel que $x^*(y) = E\{x^*(x)\}$ $\forall x^* \in \mathfrak{X}^*$; deux e. a. $x_1$ et $x_2 \in \mathfrak{X}$ sont indépendants si $\forall x_1^*$ et $x_2^* \in \mathfrak{X}^*$, $x_1^*(x_1)$ et $x_2^*(x_2)$ sont des v. a. i. *Voir* E. MOURIER, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 13, 1953, p. 161-244.

(4) G. BIRKHOFF et J. KAMPÉ DE FÉRIET, *Kinematics of Homogeneous Turbulence.* Parties A à C : *Journal Mathematics and Mechanics*, 7, 1958, p. 663-704; Partie D, à paraître dans le même *Journal* en mai 1962.

(5) S. BANACH, *Opérations linéaires*, Warzawa, 1933, p. 133 et 137.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contribution à l'étude de la fluidisation en phase liquide. Évolution de l'interface en fonction de l'inclinaison du réacteur.* Note (*) de M. **Claude Gebel**, transmise par M. René Thiry.

*Introduction.* — Les recherches concernant la *fluidisation* en phase liquide nous ont amené à étudier plus particulièrement le comportement d'un *lit fluidisé en réacteur incliné* (1).

Nous allons examiner ici les différents aspects des variations du site de *l'interface* et de *la fraction de vide du lit fluidisé*, conséquences des modifications structurales d'une colonne fluidisante verticale.

L'étude de la validité des lois classiques de la *fluidisation*, dans le cas d'un *réacteur* à inclinaison variable, fera l'objet d'une publication ultérieure.

1. *Conditions expérimentales.* — Les matériaux constituants des *lits fluidisés* étaient des sphères de verre de diamètre variant entre 0,1 et 10 mm.

Les mesures concernant le site de *l'interface* nécessitaient la définition de deux valeurs angulaires $\alpha$ et $\beta$, $\alpha$ étant l'angle entre la verticale et le *réacteur*, $\beta$ celui de *l'interface* avec une section perpendiculaire à la colonne fluidisante (*fig.* 1).

La variation de la *fraction de vide* a été matérialisée par la hauteur moyenne du *lit fluidisé* pour une inclinaison donnée du réacteur.

2. *Variation du site de l'interface.* — *L'interface*, zone de contact entre la partie supérieure du lit et le fluide, donnant l'aspect d'un liquide en ébullition rend les mesures très délicates. Elles ont pu être réalisées en utilisant des méthodes statistiques.

Les variations du site angulaire très importantes par rapport à celui du *réacteur* sont nettement visibles sur le graphique de la figure 2.

En partant d'un lit donné, nous pouvons l'observer dans les différents stades de dilatation. Si nous analysons le phénomène au voisinage de la verticale, nous constatons de très rapides variations dues à la période transitoire d'établissement du courant de convexion.

Pour des dilatations faibles, donc des *fractions de vide* réduites, les variations sont plus lentes. En augmentant la hauteur du lit, nous tendons vers un maximum de sensibilité du site de l'interface. Ce dernier tend de plus en plus à se rabattre sur lui-même, pour former une zone de densité de particules très faible au sommet du lit.

Avec un *réacteur* donné, en faisant croître les diamètres des particules, la pente de la courbe $\beta = f(\alpha)$ diminue. D'ailleurs le facteur essentiel de ce phénomène, lié à la vitesse du fluide, aux diamètres des sphères et du *réacteur* ainsi qu'à la fraction de vide, est l'amplitude vibratoire des constituants du lit fluidisé.

3. *Variation de la fraction de vide du lit fluidisé.* — Lorsque le *réacteur* est incliné, la hauteur moyenne $h_m$ du lit est plus faible qu'en appareil vertical, il en résulte une diminution de la *fraction de vide*. Les variations de $h_m$ en fonction de l'angle $\alpha$ sont en liaison étroite avec la régularisation du *lit fluidisé* dans notre cas.

Les courbes $h_m = f(\alpha)$ peuvent se diviser en trois catégories (*fig.* 3). Le premières, correspondant à des *fractions de vide* réduites, ont des pentes faibles et présentent une concavité tournée vers les $h_m$ négatifs.

Puis nous passons par un stade où nous retrouvons une loi linéaire $h_m = \alpha a + b$ dans les limites de nos conditions expérimentales.

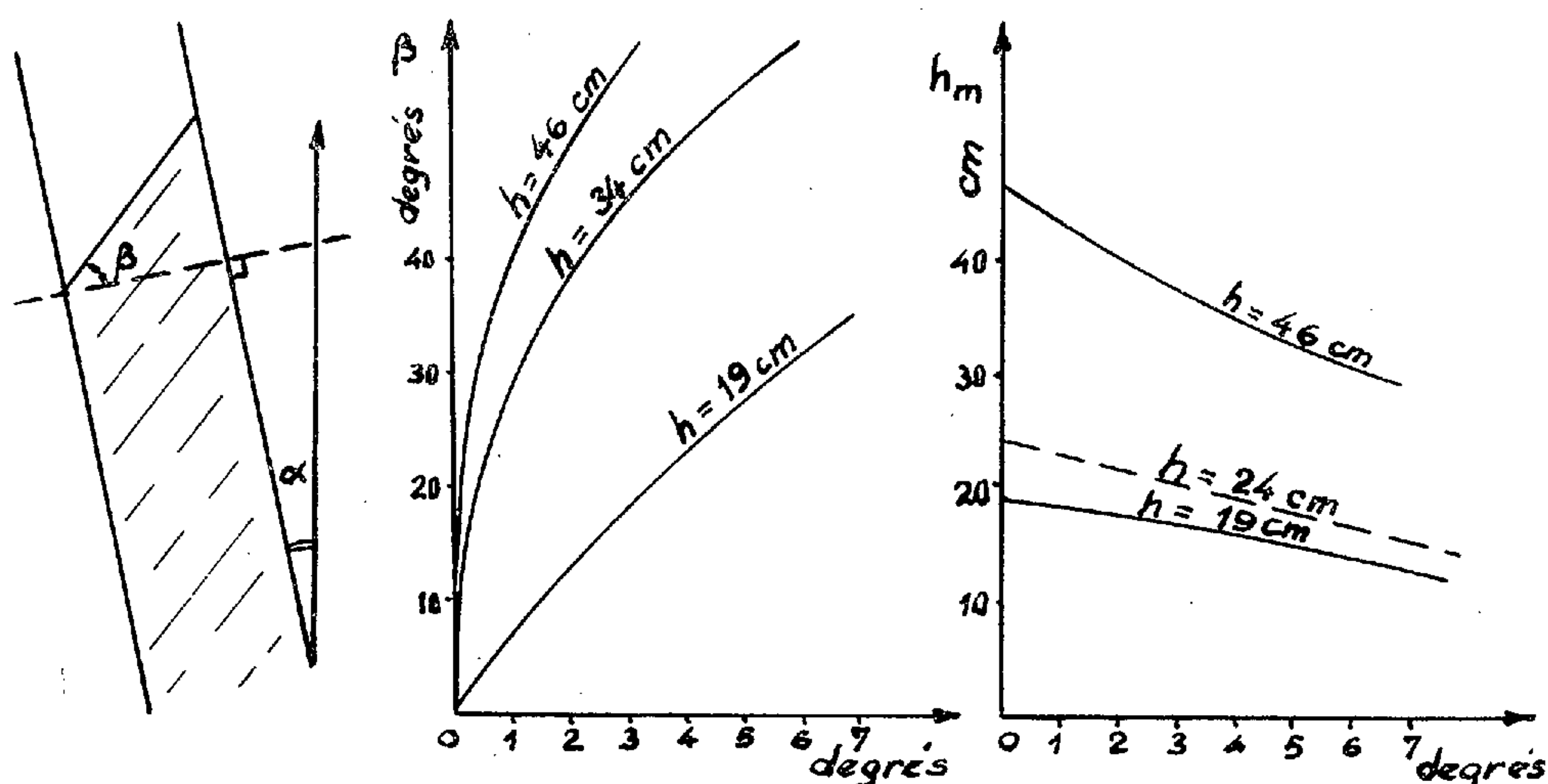



fig 1. Schéma de principe fig 2. $\beta = f(\alpha)$ fig 3. $h_m = f(\alpha)$

Caractéristiques d'un essai
- diamètre du réacteur 28 mm
- diamètre des particules 1,5 mm
- poids total des particules 95,013 gr

La troisième catégorie de courbes, en présence d'un lit très dilaté, accuse des variations rapides de $h_m$ et présente une concavité tournée vers les $h_m$ positifs.

4. *Conclusion.* — Ces phénomènes, dépendant essentiellement de l'agitation des particules, confèrent à la *fluidisation en réacteur incliné*, un aspect différent de celui qu'on observe habituellement dans un *réacteur* vertical, leur analyse nous conduira aux lois particulières des colonnes fluidisantes inclinées.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) L. SACKMANN et CL. GEBEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 783.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur une singularité logarithmique dans les écoulements coniques de révolution.* Note (*) de M. **Max Bausset**, présentée par M. Henri Villat.

Dans un écoulement conique de révolution il existe une valeur particulière du nombre de Mach amont pour laquelle la vitesse sur l'obstacle du fluide considéré est sonique. On étudie le comportement de cette valeur lorsque le demi-angle au sommet de l'obstacle tend vers zéro.

1. Un cône de révolution de demi-angle au sommet $\theta_s$ est placé dans un courant supersonique uniforme dont la vitesse est parallèle à l'axe du cône, le nombre de Mach amont et l'indice adiabatique sont désignés par M et $\gamma$ respectivement. Lorsque $\theta_s$ n'est pas trop grand, pour les valeurs suffisamment grandes de M $[M \geq M_0(\theta_s, \gamma)]$, une onde de choc est attachée à la pointe de l'obstacle. Après le choc, trois types d'écoulement sont possibles suivant les valeurs de M [1] :

$$M_0(\theta_s, \gamma) \leq M < M^*(\theta_s, \gamma) \quad \text{(régime subsonique)},$$
$$M^*(\theta_s, \gamma) \leq M < M^{**}(\theta_s, \gamma) \quad \text{(régime mixte)},$$
$$M^{**}(\theta_s, \gamma) \leq M \quad \text{(régime supersonique)}.$$

Dans le régime mixte la vitesse est subsonique sur l'obstacle, supersonique ou sonique sur l'onde de choc. La détermination de l'écoulement se ramène au calcul de deux fonctions $u(\theta)$ et $v(\theta)$ solutions du système suivant :

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{du}{d\theta} - v = 0, \\ \dfrac{dv}{d\theta}(v^2 - a^2) + u(v^2 - 2a^2) - a^2 v \cot\theta = 0, \end{cases}$$

avec

$$a^2 = \frac{1}{M^2} + \frac{\gamma - 1}{2}(1 - u^2 - v^2).$$

Le système (1), auquel il convient d'ajouter la condition sur l'obstacle :

$$(2)\qquad v(\theta_s) = 0$$

ne peut être intégré explicitement.

Il est cependant possible d'en construire les intégrales infiniment voisines de la solution particulière : $u = M\cos\theta$, $v = -M\sin\theta$ correspondant à $\theta_s = 0$ et représentant un écoulement uniforme de nombre de Mach égal à M.

En désignant par $\varepsilon$ un paramètre sans dimensions, on pose

$$u = M\cos\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n \alpha_n(\theta).$$

On forme ainsi une suite infinie d'équations différentielles permettant de déterminer les fonctions $\alpha_n(\theta)$. On obtient les résultats suivants qui complètent ceux obtenus antérieurement par Broderick ([2]) :

$$(3)\quad \begin{cases} \alpha_1(\theta) = f(\theta)\,A, \\ \alpha_n(\theta) = f(\theta)\displaystyle\int_{\theta_s}^{\theta} \frac{K_1(x)\,F_n(x)}{M^2\sin^2 x - 1}\,dx + \cos\theta \int_{\theta_s}^{\theta} \frac{K_2(x)\,F_n(x)}{M^2\sin^2 x - 1}\,dx \qquad (n \geqq 2), \end{cases}$$

avec

$$f(\theta) = \sqrt{1 - M^2\sin^2\theta} - \frac{\cos\theta}{2}\log\left|\frac{\sqrt{1 - M^2\sin\theta} + \cos\theta}{\sqrt{1 - M^2\sin\theta} - \cos\theta}\right|.$$

Les fonctions $F_n(x)$ se déterminent par récurrence à partir du seul système (1), tandis que la constante A, les fonctions $K_1(x)$ et $K_2(x)$ dépendent de la valeur de $u(\theta_s)$ et du choix de $\varepsilon$. Nous choisirons $\varepsilon = M\sin\theta_s$. La condition (2) donne alors

$$\alpha'_1(\theta_s) = 1, \qquad \alpha'_n(\theta_s) = 0 \qquad \text{pour } n \geqq 2.$$

2. La position de l'onde de choc est définie par la valeur $\theta = \theta_w$ pour laquelle la condition suivante est satisfaite :

$$(4)\qquad u^2 - \frac{\gamma+1}{\gamma-1}\,uv\cot g\,\theta = 1 + \frac{2}{\gamma-1}\,\frac{1}{M^2}.$$

On définit ainsi $\theta_w$ comme fonction de $u(\theta_s)$, $\theta_s$ et $\gamma$. Pour déterminer le développement de $\theta_w$ suivant les puissances de $\theta_s$ il y a lieu de considérer toutes les fonctions $\alpha_n(\theta)$ ([3]).

Le carré du nombre de Mach de l'écoulement avant le choc est égal à la quantité suivante :

$$(5)\qquad M^2 = \frac{-2u(\theta_w)}{(\gamma-1)\,u(\theta_w)\sin^2\theta_w + (\gamma+1)\,v(\theta_w)\sin\theta_w\cos\theta_w}.$$

L'élimination de $u(\theta_s)$ entre (4) et (5) permet de retrouver une des formules de Broderick ([2]) :

$$(6)\qquad \theta_w = \arcsin\frac{1}{M} + \frac{3}{8}\,\frac{(\gamma+1)\,M^3}{M^2-1}\,\theta_s^4 + \ldots.$$

3. Si l'on choisit pour $u(\theta_s)$ la valeur particulière :

$$(7)\qquad u(\theta_s) = \left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1} + \frac{2}{\gamma+1}\,\frac{1}{M^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

qui exprime que l'écoulement sur l'obstacle est sonique, on détermine la fonction $M^{**}(\theta_s, \gamma)$. Pour les petites valeurs de $\theta_s$ il suffit, l'angle $\theta_w$ étant exprimé à l'aide de la formule (6), de ne retenir dans le développement de $u(\theta)$ que la fonction $\alpha_1(\theta)$. De la forme de cette fonction résulte la formule suivante dans laquelle les termes non écrits sont négligeables par rapport à $\theta_s^2\,\mathrm{Log}\,\theta_s$ :

$$(8)\qquad M^{**}(\theta_s, \gamma) = 1 - \frac{\gamma+1}{2}\,\theta_s^2\log\theta_s + \ldots.$$

4. Si l'on remplace la condition (7) par la condition (9) qui exprime que l'écoulement sur l'onde de choc, après le choc, est sonique, on détermine la fonction $M^{\star}(\theta_s, \gamma)$. Pour les petites valeurs de $\theta_s$, on obtient la formule (10) :

$$u^2(\theta_w) + v^2(\theta_w) = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} + \frac{1}{\gamma + 1}\frac{1}{M^2}, \tag{9}$$

$$M^{\star}(\theta_s, \gamma) = 1 + \frac{3}{4}(\gamma + 1)\theta_s^2 + \ldots. \tag{10}$$

5. Dans le cas de l'écoulement plan autour d'un dièdre, les deux valeurs des fonctions $M^{\star}(\theta_s, \gamma)$ et $M^{\star\star}(\theta_s, \gamma)$ sont identiques. Leurs valeurs communes sont définies directement par les équations du choc. Pour les valeurs infiniment petites de l'angle $\theta_s$, on obtient [4]

$$M^{\star}(\theta_s, \gamma) \equiv M^{\star\star}(\theta_s, \gamma) = 1 + \frac{3 - \gamma}{8}\left(\frac{12}{7}\theta_s\right)^{\frac{2}{3}} + \ldots. \tag{11}$$

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) Z. Kopal, *Tables of Supersonic Flow around cones*, 1947.

(2) *Quart. Appl.*, II, 1, 1949.

(3) Van Dyke, *N. A. C. A.*, T. N. 2200, 1951.

(4) *Hand. Phys.*, 9, 1960, p. 181.

AÉRODYNAMIQUE. — *Étude de l'écoulement supersonique autour de cylindres circulaires en attaque oblique.* Note (*) de MM. **Edmond A. Brun**, **Gia Ban Diep** et **Bernard Le Fur**, présentée par M. Henri Moureu.

Les pressions mesurées sur des cylindres en flèche se situent entre les valeurs données par la théorie newtonienne modifiée et celle du cylindre en flèche indéfini. Le nombre de Mach le long de la génératrice de séparation diminue notablement quand on se rapproche du point le plus en amont.

1. Les pressions à la paroi $p$ ont été mesurées sur des cylindres circulaires de 10 mm de diamètre (*fig.* 1). L'angle de flèche $\Lambda$ pouvait prendre les valeurs 36, 43, 50, 57 et 64°. Le nombre de Mach $M_\infty$ dans la veine était égal à 2,42.

Si l'on fait intervenir le coefficient de pression

$$C_p = \frac{2}{\gamma M_\infty^2}\left(\frac{p}{p_\infty} - 1\right), \tag{1}$$

où $p_\infty$ est la pression statique dans la veine et $\gamma$ le rapport des chaleurs spécifiques, les résultats des mesures montrent que $C_p$ est une fonction décroissante de l'angle $\alpha$ que fait l'axe de la prise de pression avec le plan correspondant au maximum de pression.

On a porté, sur la figure 2, les valeurs de $C_p$ le long de la génératrice de séparation ($\alpha = 0°$) en fonction de la distance X entre la section droite où se trouve la prise de pression et le point du cylindre le plus en amont. Les courbes pour $\Lambda = 36$ et 43°, d'abord décroissantes, présentent un

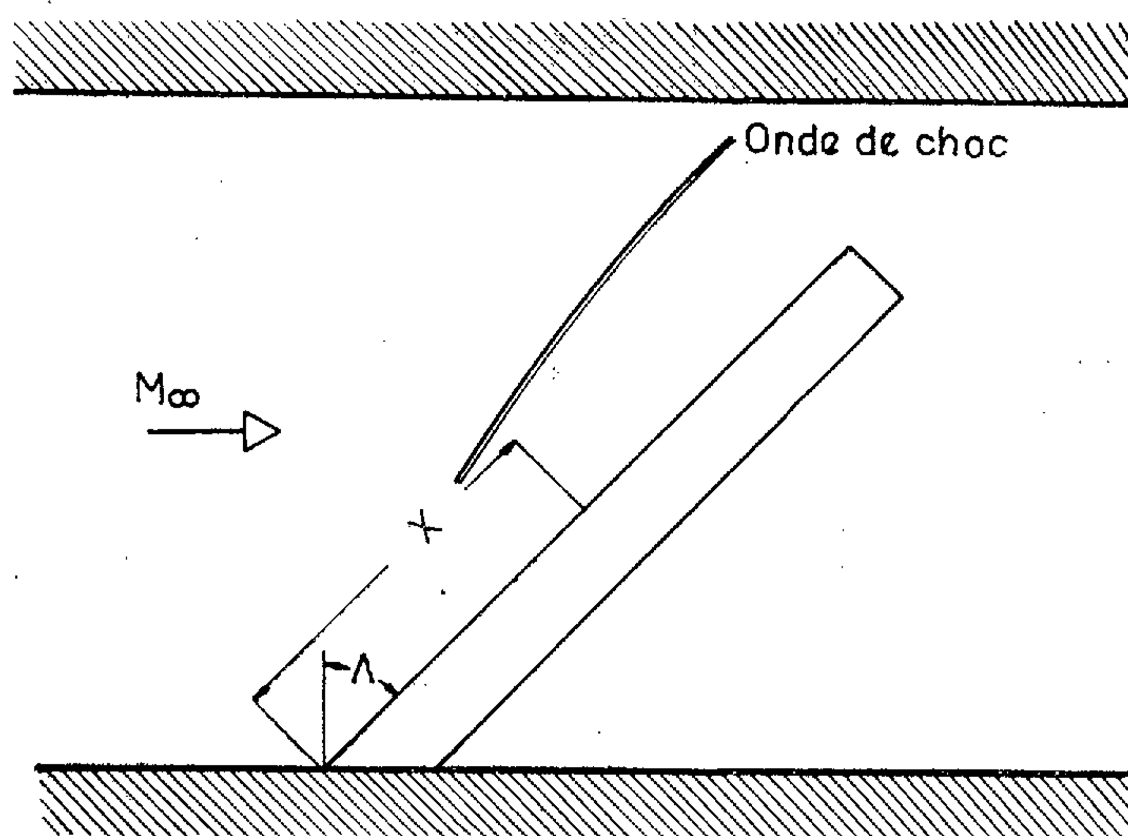



Fig. 1.

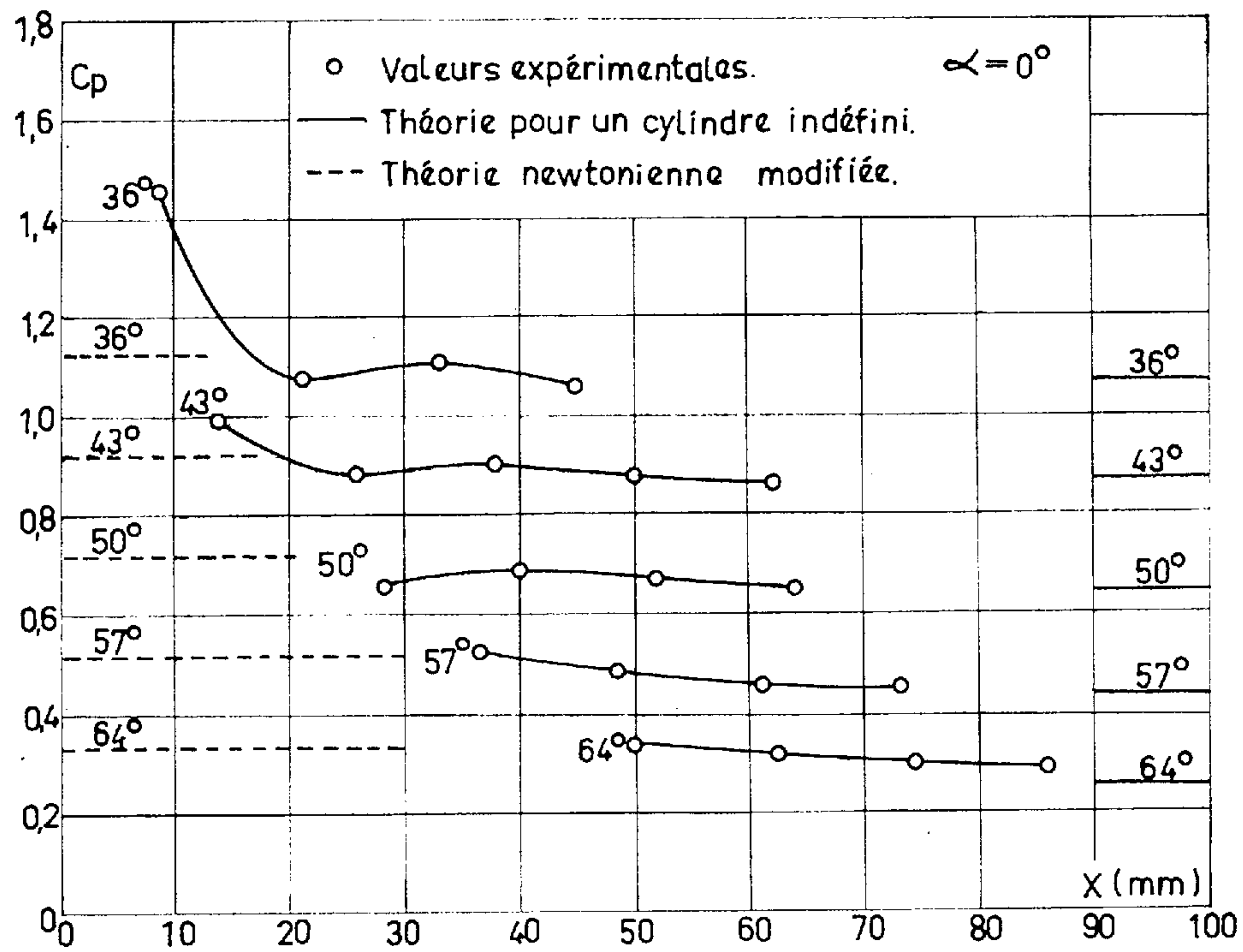

Cp
o Valeurs expérimentales.
α = 0°
—— Théorie pour un cylindre indéfini.
--- Théorie newtonienne modifiée.
36°
43°
50°
57°
64°
X (mm)
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Fig. 2.

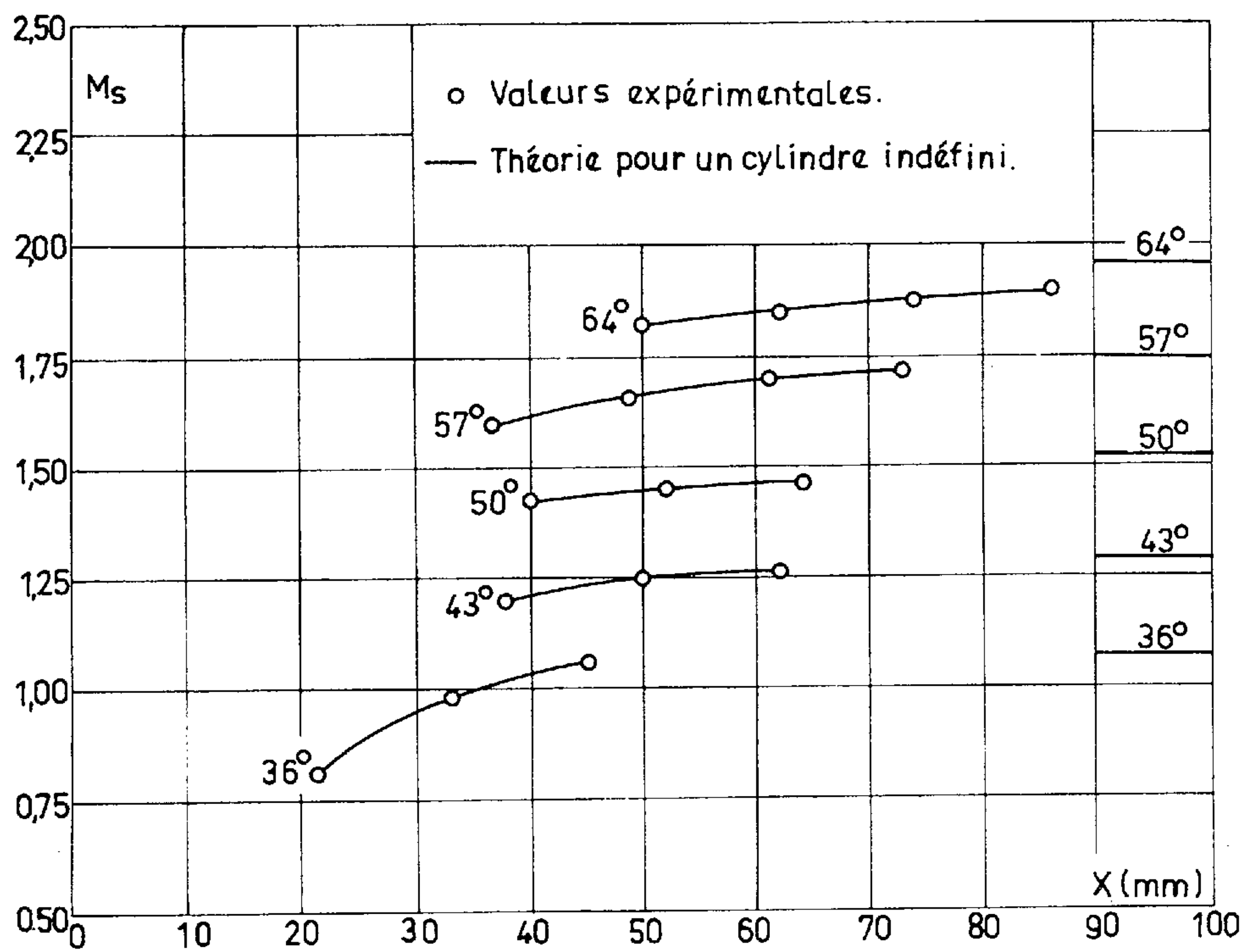

Ms
o Valeurs expérimentales.
—— Théorie pour un cylindre indéfini.
64°
57°
50°
43°
36°
X (mm)
2,50
2,25
2,00
1,75
1,50
1,25
1,00
0,75
0,50
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Fig. 3.

minimum suivi d'un maximum, très voisin de la *valeur donnée par la théorie de Newton modifiée* :

(2) $$C_p = C_{p\,\max} \cos^2 \Lambda,$$

où $C_{p\max}$ correspond à un point d'arrêt derrière une onde de choc droite; les courbes, ensuite décroissantes, mais légèrement, tendent vers les valeurs données par la *théorie du cylindre en flèche indéfini*, dans laquelle on suppose que l'onde de choc est parallèle à l'axe du cylindre. Lorsque $\Lambda = 50$, 57 et 64°, les courbes sont très légèrement décroissantes et sont situées entre celles données par la formule (2) et par la théorie du cylindre en flèche indéfini.

Pour les autres valeurs de $\alpha$, les courbes ont à peu près la même allure, mais la théorie newtonienne modifiée s'applique moins bien lorsque $\alpha$ est supérieur à 30°.

2. On a ensuite exploré l'écoulement derrière l'onde de choc du cylindre, dans le plan de symétrie, à l'aide de sondes de pression d'arrêt, de 0,2 à 0,5 mm de diamètre extérieur, dont l'axe était parallèle à l'axe du cylindre. On a extrapolé à la paroi du cylindre les pressions d'arrêt obtenues hors de la couche limite. Ces valeurs extrapolées permettent, en utilisant les pressions à la paroi mesurées auparavant, de calculer les nombres de Mach $M_s$ le long de la génératrice de séparation. On a porté, sur la figure 3, les courbes représentant la variation de $M_s$ en fonction de X, pour les différents angles de flèche. $M_s$ est une fonction croissante de X et tend à rejoindre à l'infini les valeurs théoriques. On remarquera l'*existence d'une zone subsonique*, pour X inférieur à 35 mm, lorsque $\Lambda = 36°$, *bien que le bord d'attaque soit dit supersonique*.

(*) Séance du 19 février 1962.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Excès de couleur et excès d'ultraviolet de 22 céphéides.* Note (*) de M. **Pierre Mianes**, présentée par M. André Danjon.

On donne, pour 22 céphéides étudiées en six couleurs, l'excès de couleur E(G — I) et un excès d'ultraviolet défini par rapport à la ligne des indices intrinsèques qui a été donnée dans une Note antérieure. Tous les excès d'ultraviolet un peu importants sont positifs, indiquant réellement un excès de rayonnement ultraviolet.

Dans une première Note [1], que j'appellerai Note 1, j'ai montré qu'il était possible de construire, dans un diagramme couleur-couleur, une ligne des indices intrinsèques des céphéides à partir de quelques céphéides de températures différentes, convenablement corrigées du rougissement par alignement sur $\delta$ *Cep*; la coïncidence dans les deux diagrammes (V — G)/(G — I), (U — G)/(G — I) étant une condition de validité de la méthode.

Néanmoins, j'ai fait remarquer que les lignes intrinsèques ainsi construites ne convenaient pas rigoureusement à toutes les céphéides : en effet, la correction de rougissement déterminée à l'aide du diagramme I et appliquée au diagramme II, fait apparaître, pour certaines céphéides, un excès de rayonnement ultraviolet (exemple *SZ Tau*).

Cet excès est défini comme suit :

Soient $(U - G)_{I}^{0}$, la couleur corrigée du rougissement déterminé par le diagramme I,

$(U - G)_{II}^{0}$, la couleur qu'aurait l'étoile si sa courbe venait se confondre avec la ligne intrinsèque du diagramme II,

$\delta(U - G)$, l'excès d'ultraviolet,

$$\delta(U - G) = (U - G)_{II}^{0} - (U - G)_{I}^{0}.$$

La détermination de cet excès se fait sur le diagramme II en mesurant la distance, suivant l'ordonnée, entre l'étoile dérougie et la couleur idéale : la convention de signe nous donne un excès de rayonnement ultraviolet pour $\delta(U - G)$ positif. Suivant la phase, pour une étoile donnée, les $\delta(U - G)$ sont souvent constants, quelquefois variables; les valeurs données ici sont des valeurs moyennes.

J'ai pu constater qu'il n'y a aucune corrélation entre les E(G — I) et les $\delta(U - G)$, de sorte que l'excès mesuré provient bien du rayonnement même de l'étoile.

J'ai actuellement les mesures pour 34 céphéides, mais j'ai réservé pour une troisième Note celles qui présentent à mon avis des anomalies : pentes anormales, boucles prononcées.

Dans la présente Note (Note 2), je donne les résultats pour 22 étoiles considérées comme normales, quoique la distinction ne soit pas absolument définitive : quelques cas douteux sont entre parenthèses.

| Étoile. | Log P. | E(G—I). | δ(U—G). | M—*m*. | Type. |
|---|---|---|---|---|---|
| *BL Her*........... | 0,12 | 0,12 | +0,13 | 0,26 | C |
| **EV Sct**........... | 0,49 | 1,26 | +0,13 | 0,55 | C |
| *SZ Tau*........... | 0,50 | 0,62 | +0,13 | 0,45 | C |
| *RT Aur*........... | 0,57 | 0,19 | +0,12 | 0,25 | Cδ |
| *AD Gem*.......... | 0,58 | (0,20) | (+0,05) | 0,31 | Cδ |
| **CF Cas**........... | 0,69 | 1,02 | +0,07 | 0,29 | Cδ |
| *V Lac*............ | 0,70 | 0,55 | +0,14 | 0,26 | Cδ |
| **(CV Mon)**........ | 0,73 | 1,50 | +0,20 | 0,25 | Cδ |
| *X Lac*............ | 0,74 | 0,63 | +0,02 | 0,37 | Cδ |
| (*KL Aql*)......... | 0,79 | 0,44 | −0,05 | 0,35 | C |
| (*X Vul*).......... | 0,80 | 1,44 | 0,00 | 0,27 | C |
| *RR Lac*........... | 0,81 | 0,56 | +0,02 | 0,32 | Cδ |
| *RX Cam*.......... | 0,90 | 1,13 | +0,03 | 0,28 | Cδ |
| **DL Cas**........... | 0,90 | 1,01 | +0,05 | 0,35 | Cδ |
| *SY Aur*........... | 1,01 | 0,83 | +0,04 | 0,46 | Cδ |
| *ζ Gem*............ | 1,01 | 0,07 | 0,00 | 0,50 | Cδ |
| (*Y Sct*)........... | 1,01 | 1,56 | −0,03 | 0,44 | Cδ |
| *Z Lac*............ | 1,04 | 0,66 | +0,04 | 0,46 | Cδ |
| *SV Per*........... | 1,05 | 0,83 | – | 0,39 | Cδ |
| (*RX Aur*)......... | 1,07 | 0,62 | +0,02 | 0,45 | Cδ |
| *CD Cyg*........... | 1,23 | 0,93 | −0,03 | 0,31 | Cδ |
| *SV Vul*........... | 1,65 | 0,80 | 0,00 | 0,22 | Cδ |
| *δ Cep*............. | 0,73 | 0,275 | 0,00 | 0,30 | Cδ |
| *η Aql*............. | 0,86 | 0,425 | 0,00 | 0,29 | Cδ |
| *α UMi*............. | 0,60 | 0,08 | −0,01 | 0,50 | Cw |

Dans le tableau, j'ai donné log P, E(G — I), δ(U — G) ainsi que M — *m* et le type de variation tirés du *Catalogue général d'Étoiles variables*, 2e édition, ou du 1er supplément (1960). Les étoiles d'amas sont en caractères gras.

*Remarque I.* — La méthode du rougissement relatif est d'autant plus sûre qu'elle porte sur toutes les couleurs à la fois, car alors on peut supposer que les rayonnements comparés sont identiques. Pour les céphéides qui présentent un excès de U, les rayonnements se révélant différents, l'application de la méthode dans le diagramme I n'est pas tout à fait correcte et le rougissement qu'on en déduit est sans doute affecté d'une erreur systématique. Une constatation cependant semble indiquer qu'en première approximation on peut ne pas tenir compte de cette difficulté : les céphéides d'amas, qui présentent des δ(U — G) très différents, ont toutes des E(G—I) en très bon accord avec les E(B — V) déterminés pour les amas.

*Remarque II.* — Dans la limite des erreurs de mesure, tous les δ(U — G) sont positifs ou nuls : la ligne intrinsèque (U — G)/(G — I) construite avec des céphéides à grande amplitude de variation donnerait donc la limite inférieure du rayonnement ultraviolet.

*Remarque III.* — Oosterhoff (2), (3) présente CD *Cyg* comme anormale à cause des rapports Δ (U — B)/ ΔV et Δ (B — V)/ΔV trop grands. Cette

étoile se place très bien sur mes diagrammes; l'anomalie apparente provient de ce que cette céphéide, assez froide, se trouve dans une région où les lignes I et II ont leur plus grande pente. Cependant nous verrons que *BF Oph* semble bien présenter des pentes trop grandes. Nous verrons aussi que l'anomalie contraire, celle de *TU Cas* et de *AW Per* (pentes trop faibles), présente des cas très caractérisés.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) Mianes, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 377.

(2) Oosterhoff, *Pub. Astron. Soc. Pacific*, 72, 1960, p. 313.

(3) Oosterhoff, *B. A. N.*, 15, 1960, p. 199.

(*Observatoire de l'Université de Bordeaux, Floirac, Gironde.*)

MAGNÉTISME. — *Comportement magnétique d'un cristal antiferromagnétique quadratique.* Note (*) de M. **André-J.-P. Meyer**, transmise par M. Louis Néel.

Le comportement magnétique d'un antiferromagnétique uniaxe à deux sous-réseaux, dont la direction d'antiferromagnétisme spontané coïncide avec l'axe de symétrie est connu [1], [2]. Nous avons étudié le cas complémentaire où la direction d'antiferromagnétisme spontané est localisée dans le plan (001) de la base carrée d'un réseau quadratique lorsque le champ magnétique est lui-même dans ce plan, et nous plaçant à des températures $T/T_N$ où l'énergie paramagnétique $\chi_{\parallel} H^2/2$ est négligeable par rapport aux autres énergies en cause.

Nous supposerons donc les constantes de l'énergie d'anisotropie d'un antiferromagnétique quadratique telles que les aimantations des deux sous-réseaux $a$ et $b$ soient maintenues dans le plan (001). Désignant par $\theta$ et $\theta'$ les angles entre les aimantations $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ et la direction [100] du plan (001) et négligeant un possible couplage dipolaire entre les deux sous-réseaux, il reste à considérer un terme variable de l'énergie d'anisotropie $E_A = (\sin^2 2\theta + \sin^2 2\theta')\, K/8$. Utilisant la notation de L. Néel [1], nous introduisons l'énergie d'échange entre sous-réseaux $E_W = n\, \vec{M}_a \vec{M}_b$ avec $n > 0$ et l'énergie du champ $E_H = -\vec{H}(\vec{M}_a + \vec{M}_b)$. Nous limitant aux valeurs $K > 0$, la direction d'antiferromagnétisme spontané étant alors selon [100] ou [010], et au cas où $\vec{H}$ coïncide avec l'axe de référence [100] on obtient avec $|M_a| = |M_b| = M/2$, $r = 2\,K/n\,M^2$ et $h = 2\,H/n\,M$, l'expression de l'énergie totale à discuter :

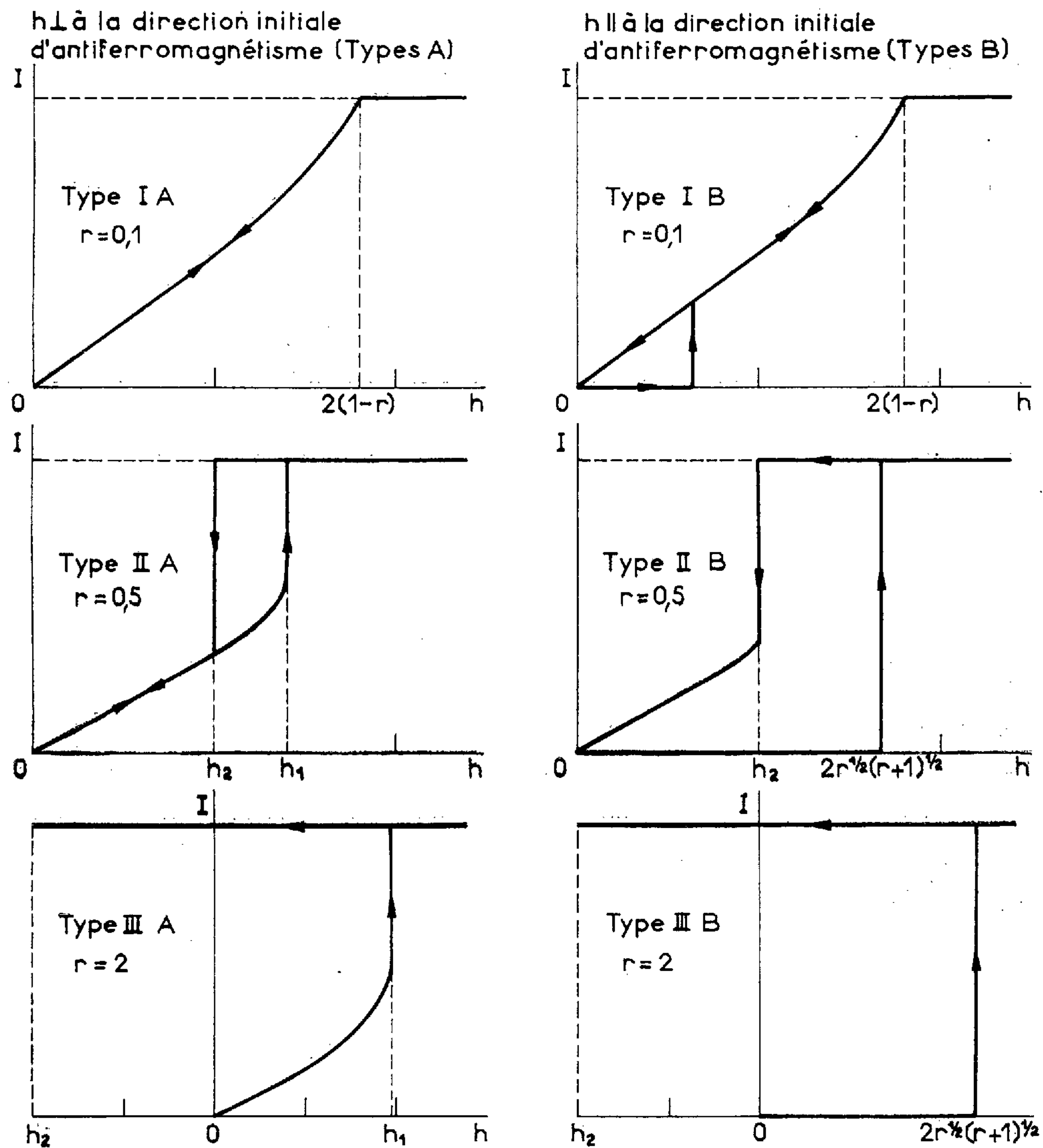
$$\frac{2E_t}{nM^2} = \frac{r}{8}(\sin^2 2\theta + \sin^2 2\theta') + \frac{1}{2}\cos(\theta - \theta') - \frac{1}{2}h(\cos\theta + \cos\theta'),$$

La discussion mathématique complète des états d'équilibre n'est possible que si $h = 0$. On vérifie alors que les états stables répondant aux conditions $n > 0$ et $r > 0$ sont des configurations antiferromagnétiques $\theta' = \theta \pm \pi$ selon [100] ou [010].

Lorsque $h \neq 0$ il y a trois types d'état d'équilibre possibles. Deux ne varient pas avec $h$ : l'un correspond à une configuration antiferromagnétique $A_{\parallel}$ selon l'axe [100] parallèle à $h$, avec $\theta = 0, \pi$ et $\theta' = \theta \pm \pi$, l'autre est un état de saturation $F_{\parallel}$ dans cette même direction avec $\theta = \theta' = 0, \pi$ et une aimantation $I = M$. Le dernier état d'équilibre possible est un état oblique o avec $\theta = -\theta'$ et une aimantation résultante $I = M\cos\theta$, $\cos\theta$ étant à déduire de la condition

$$4r\cos^3\theta - 2(r+1)\cos\theta + h = 0.$$

Si $\theta \approx \pm \pi/2$ on a $I \approx H/n(r + 1)$; pour les autres valeurs de $\theta$ nous avons été conduit à mener la discussion par calcul numérique. Selon la valeur de $r = 2\,K/n\,M^2$ on peut distinguer trois types de comportement en fonction de $h$.




1° $0 < r \leqslant 1$ : Lorsque la direction d'antiferromagnétisme spontané $A_{sp}$ est normale à $h$, l'aimantation croît avec $h$ à partir de zéro selon le mode o, d'abord proportionnellement à $h$ avec $\chi = 1/n\,(r + 1)$ puis plus vite et atteint l'état de saturation $F_{\parallel}$ à $h = 2\,(1 - r)$. Cette variation de l'aimantation correspondant au type I A de la figure est réversible si $h$ décroît à zéro. Lorsque la direction $A_{sp}$ est parallèle à $h$ (type I B), cet état est métastable jusqu'à atteinte d'un champ seuil $h_s = 2\sqrt{r\,(r + 1)}$ où il passe à l'état o; à partir de ce champ les phénomènes sont ceux du cas

précédent (type I A) et notamment lorsque $h$ décroît à zéro. Le premier cycle de $h$ dépassant $h_s$ fait donc passer la position d'équilibre primitive $A_{\parallel}$ à la position d'équilibre à $h = 0$, $A_{\perp}$, qui est définitive et tous les cycles ultérieurs seront du type I A : les phénomènes se traduisent par l'apparition d'une susceptibilité rémanente après passage d'un champ seuil.

2° $0 \leqslant r < 1$ : Si la direction $A_{sp}$ est normale à $h$ (type II A), I croît d'abord dans l'état o, $\theta = -\theta'$ se rapprochant des directions difficiles [110] à $\pm \pi/4$. Après passage de cette position pour $h = h_1$, la configuration stable $F_{\parallel}$ se réalise immédiatement. Si $h$ diminue au-dessous de $h_1$, $F_{\parallel}$ se conserve en équilibre métastable jusqu'à un champ $h_2$ au dessous duquel se réalise à nouveau la configuration o. Il y a ainsi une irréversibilité des champs de transition. Si la direction $A_{sp}$ est parallèle à $h$ (type II B), la configuration $A_{\parallel}$ est en équilibre métastable jusqu'à un champ seuil $h_s = 2\sqrt{r(r+1)}$ au-delà duquel se retrouve l'état saturé $F_{\parallel}$ : la transition est du type des métamagnétiques. Si par la suite $h < h_s$ on parcourra la partie descendante du cycle Type II A et les cycles suivants seront définitivement fixés selon ce type, montrant encore une susceptibilité rémanente.

3° $r > 1$ : Les phénomènes sont voisins des précédents. Toutefois si la direction $A_{sp}$ est normale à $h$ (type III A) la transition de l'état o à $F_{\parallel}$ se fait déjà avant $\theta = \pi/4$ et le champ $h_2$ limite de la configuration métastable $F_{\parallel}$ devient négatif. Il y a alors aimantation rémanente. Si $|h_2| > |h_1|$, un champ négatif $h < h_2$ fera basculer la position saturée métastable dans la nouvelle position saturée stable; comme pour les ferromagnétiques uniaxes il y a dans ce cas des aimantations rémanentes avec cycle rectangulaire. Si la direction $A_{sp}$ est parallèle à $h$ (type III B) les phénomènes seront les mêmes que ceux du type II B pour la première partie croissante du cycle, puis dans la partie décroissante seront ceux du type III A.

*En conclusion* on remarquera qu'il est ainsi possible de prévoir dans le comportement magnétique des antiferromagnétiques quadratiques, dont les directions d'antiferromagnétisme spontanées sont situées dans le plan de base, plusieurs types de transitions magnétiques irréversibles. Celles-ci se manifestent en partie par l'apparition de susceptibilités rémanentes ou encore d'aimantations rémanentes qui ne pourront être détruites que par désaimantation thermique.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) L. Néel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1549; *Nuovo Cimento*, n° 3 del Supplemento al vol. 6, série X, 1957, p. 942-960.

(2) O. P. Van Wier, T. Van Peski-Tinbergen et C. J. Gorter, *Physica*, 25, 1959, p. 116-132.

(*Laboratoires Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

MAGNÉTISME. — *Résonance magnétique nucléaire des noyaux de* $^{57}Fe$ *dans* $\alpha$-$Fe_2O_3$. Note (*) de MM. **Le Dang Khoi** et **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons mis en évidence la résonance magnétique nucléaire des noyaux de $^{57}Fe$ dans le champ hyperfin de $\alpha$-$Fe_2O_3$ (71,19 MHz à 19°C). L'étude de cette résonance en fonction de la température et du champ magnétique extérieur confirme l'existence de domaines ferromagnétiques dans $\alpha$-$Fe_2O_3$ au-dessus de — 14°C.

La résonance magnétique nucléaire des noyaux de $^{57}Fe$ dans les champs hyperfins (ou champs locaux) des corps ferro- et ferrimagnétiques ne peut être observée que grâce aux oscillations des parois de Bloch sous l'action du champ radiofréquence. On ne pourrait donc observer de telles résonances dans les corps antiferromagnétiques ([1]). L'oxyde de fer $\alpha$-$Fe_2O_3$, qui est antiferromagnétique, présente toutefois un faible ferromagnétisme résiduel ([2]), ([3]) qui disparaît à —14°C. Nous pensons donc pouvoir observer la résonance magnétique dans ce corps et prouver ainsi l'existence de domaines ferromagnétiques.

Nous avons effectivement trouvé la raie de résonance de $^{57}Fe$ dans une poudre de $\alpha$-$Fe_2O_3$ à 71,19 MHz (à 19°C). Cette valeur est en bon accord avec celle déduite de la valeur du champ hyperfin, mesuré par l'effet Mössbauer ([4]). Notre valeur est probablement plus précise. La fréquence de Larmor varie quasi-linéairement de —12 à 80°C.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T°C........... | —12. | 19. | 50. | 80. |
| $\nu$ (MHz)......... | 71,80 | 71,19 | 70,53 | 69,87 |

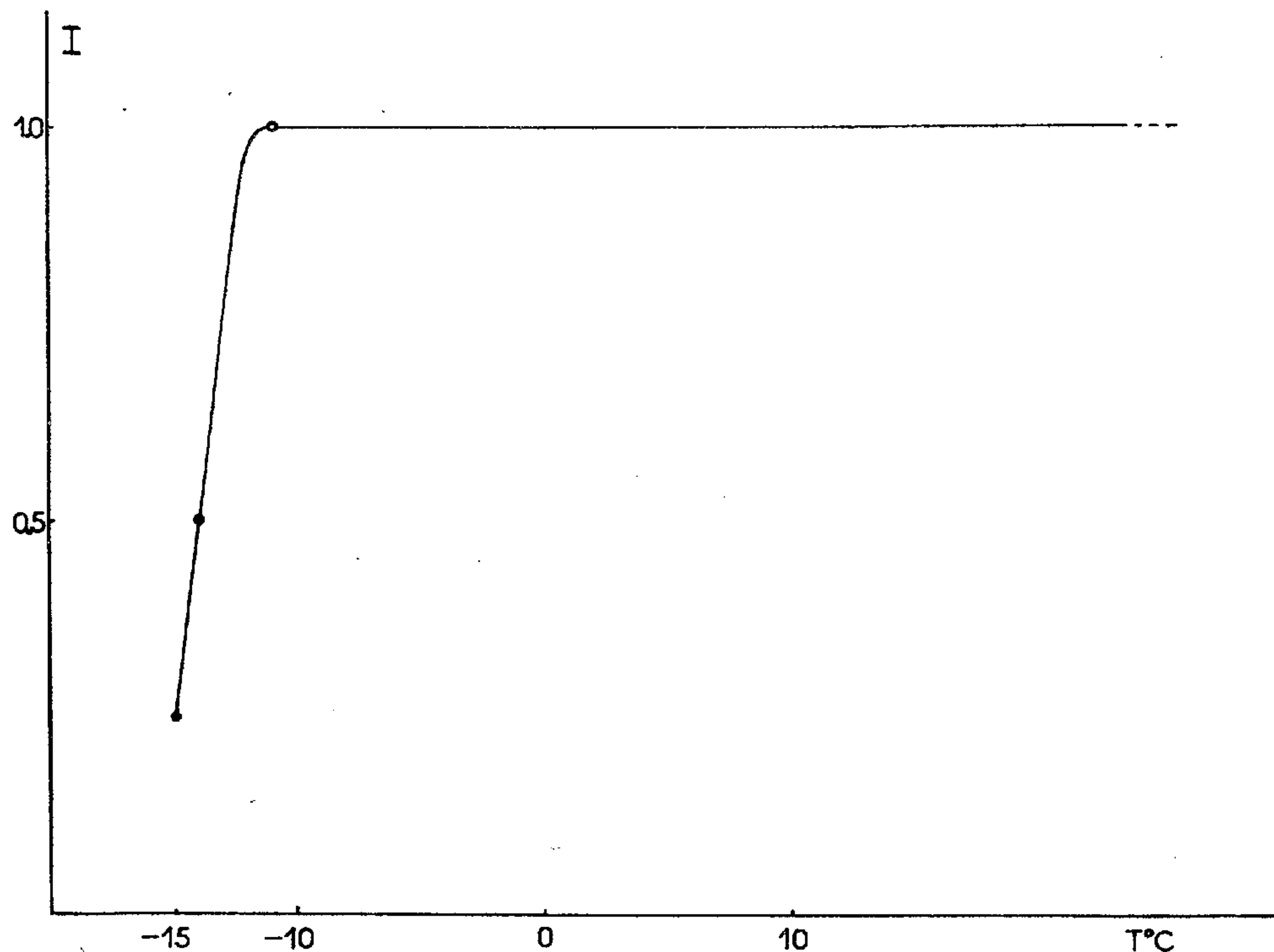
Ce caractère linéaire traduit le fait que la fréquence de résonance suit la loi de la variation thermique de l'aimantation spontanée ([5]) et que la température de Curie de $\alpha$-$Fe_2O_3$ est très élevée ($T_c = 948°K$) ([2]), ([3]).

En refroidissant l'échantillon à partir de la température ordinaire, le signal de résonance reste d'abord constant puis disparaît brusquement vers —15°C (*fig.* 1). Aucune raie n'a été observée aux basses températures.

L'étude de la résonance en fonction du champ statique extérieur montre que la fréquence de résonance ne change pas lorsque celui-ci varie de 0 à 1 200 gauss tandis que l'intensité du signal diminue régulièrement pour tendre à disparaître vers 1 200 gauss.

Ces mesures confirment quelques résultats expérimentaux ([2]), ([3]), ([6]), ([7]) et théoriques ([8]) relatifs à $\alpha$-$Fe_2O_3$. A température ordinaire les spins sur les deux sous-réseaux magnétiques sont dans un plan perpendiculaire à l'axe cristallographique *c* ([6]), ([7]); toutefois ces spins ne sont pas rigoureusement antiparallèles si bien qu'une faible aimantation spontanée subsiste dans ce corps ([2]), ([3]). Aux basses températures, au-dessous de —14°C, les spins s'orientent suivant l'axe *c* ([6]), ([7]). La théorie des groupes

prévoit un ferromagnétisme permis dans le premier cas et interdit dans le second ([8]). L'apparition du faible ferromagnétisme est due essentiellement à ce qu'aux termes usuels d'échange $-J_{AB}\mathbf{M_A}.\mathbf{M_B}$ et d'anisotropie cristalline s'ajoute un terme de couplage antisymétrique de la forme $\mathbf{D}.(\mathbf{M_A} \wedge \mathbf{M_B})$, terme de Dzyaloshinski-Moriya ([8]). Le moment magnétique est environ $M_A D/J_{AB}$.




Intensité du signal de résonance en fonction de la température.
I, Intensité relative du signal.

*Conclusion.* — *a.* $\alpha$-$Fe_2O_3$ possède à température ordinaire des domaines ferromagnétiques qui rendent possible l'observation de la résonance nucléaire. Au-dessous de la température de transition ([2]), ([3]), ([8]), ce corps devient un antiferro- magnétique parfait dont les parois des domaines antiferromagnétiques sont insensibles au champ radiofréquence.

*b.* L'existence de domaines ferromagnétiques est confirmée en outre par l'action du champ statique extérieur sur le phénomène de résonance, phénomène semblable en résonance magnétique nucléaire dans des corps ferro- et ferrimagnétiques ([9]), ([10]). En effet les parois de Bloch disparaissent sous l'influence d'un champ relativement faible, d'environ un millier de gauss qui est de l'ordre de grandeur du champ coercitif mesuré par Chevallier ([11]).

*c.* L'étude de la résonance magnétique confirme de plus que le faible ferromagnétisme est une propriété intrinsèque de $\alpha$-$Fe_2O_3$.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) LE DANG KHOI et M. BUYLE-BODIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1783 et 2514.

(2) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137 et 4, 1949, p. 249; L. NÉEL et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2172.

(3) CH. GUILLAUD, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 489; F. J. MORIN, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 819.

(4) O. C. KISTNER et A. W. SUNYAR, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 412 (ces auteurs trouvent 72,1 MHz).

(5) C. ROBERT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2684.

(6) C. G. SHULL, W. A. STRAUSER et E. O. WOLLAN, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 333.

(7) L. CORLISS, J. HASTINGS et S. GOLDMAN, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 892.

(8) I. DZYALOSHINSKI, *J. Phys. Chem. Sol.*, 4, 1958, p. 333; T. MORIYA, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 91; F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 252.

(9) A. M. PORTIS et A. C. GOSSARD, *J. Appl. Phys.*, Suppl. 31, 1960, p. 2055.

(10) C. ROBERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1442.

(11) R. CHEVALLIER, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 173.

(*École d'Ingénieurs Électroniciens, Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Lois d'aimantation de la pyrrhotine naturelle en fonction du champ.* Note (*) de M[me] **Marie-Jeanne Besnus**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Nous avons montré antérieurement [1] que les macles de la pyrrhotine naturelle sont des feuillets plans d'une épaisseur moyenne de 3 μ. Ils sont parallèles au plan (001) de la maille orthorhombique [2] et leurs axes [100] de facile aimantation sont décalés de $2\pi/3$ autour de l'axe commun [001] de très difficile aimantation. La présence des macles dans les échantillons massifs doit conditionner l'allure de la variation de l'aimantation en fonction du champ. Nous avons étudié cette variation à la température ambiante sur une sphère (diamètre : 3,9 mm), le champ extérieur H coïncidant avec l'axe [100] d'un groupe de macles 1, les deux autres (2 et 3) faisant alors respectivement des angles de $\pm 2\pi/3$ avec le champ. L'aimantation $\vec{I}$ est la résultante des aimantations prises par chacun des trois groupes de macles de volumes supposés égaux. L'épaisseur des macles étant très faible par rapport aux dimensions de l'échantillon, le champ démagnétisant est uniforme à l'intérieur de toute la substance, et égal à $\overrightarrow{nI}$, où $n$ est le coefficient de champ démagnétisant de forme de la sphère et $\vec{I}$ l'aimantation moyenne également uniforme. Le champ intérieur est alors uniforme et égal à la somme vectorielle du champ appliqué $\vec{H}$ et du champ démagnétisant.

1. *Partie initiale de la courbe d'aimantation.* — Tant que $\vec{H}_t = \vec{H} - \overrightarrow{nI} = 0$, l'aimantation résultante $\vec{I}$, dirigée suivant la direction du champ appliqué, est donnée par $\vec{I} = \vec{H}/n$.

Ce mode d'aimantation qui traduit les déplacements de parois dans les trois groupes de macles subsiste jusqu'à ce que $I = I_s$ dans chaque macle. On a alors $I = I_s/3 + 2 I_s/3 \cos \pi/3 = 2 I_s/3$, pour une valeur du champ extérieur égale à $H_1 = n(2 I_s/3$.

C'est à partir de ce champ que $H_i > 0$, et que débutent les phénomènes de rotations [3] de l'aimantation dans les groupes 2 et 3.

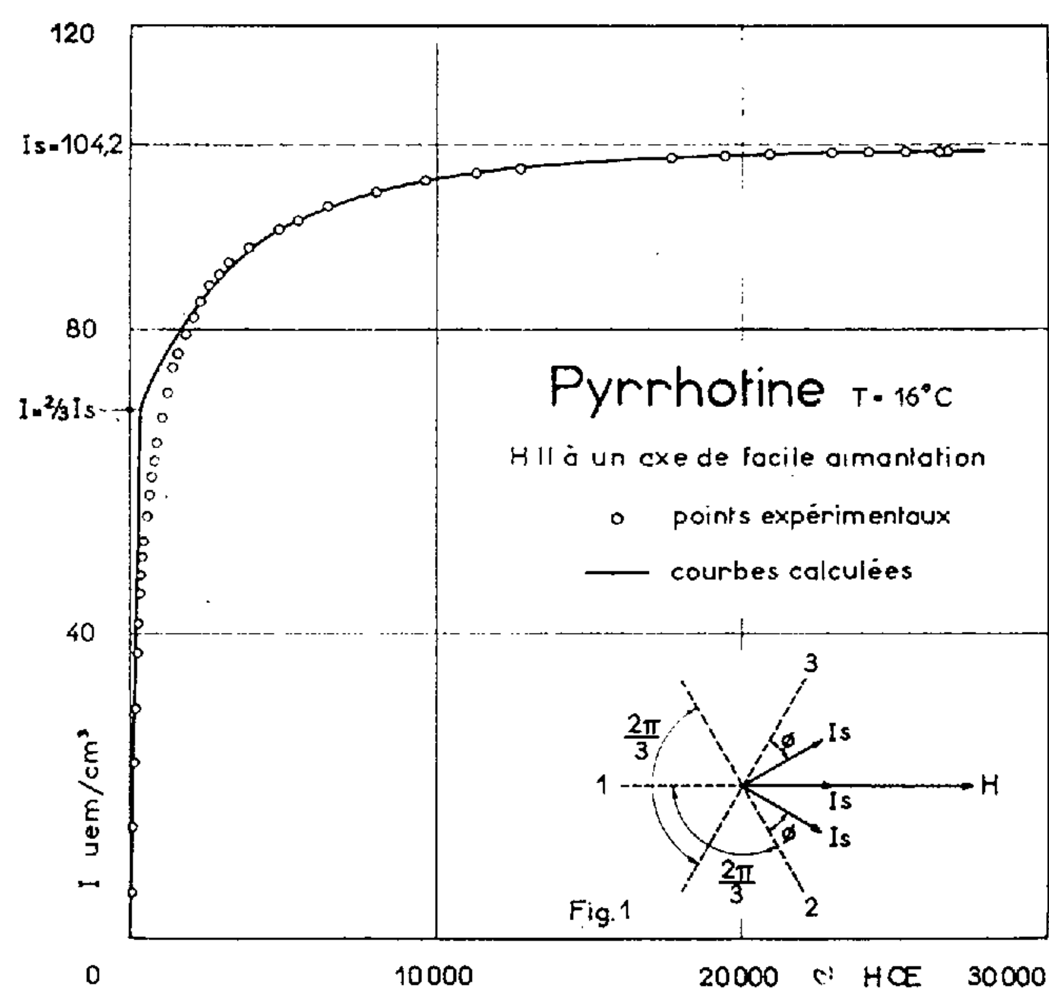
2. *La variation de l'aimantation due à ces rotations se déduit de la discussion de* $F = E_c - \vec{H}.\vec{I}_s + \overrightarrow{nI}.\vec{I}_s$. — Soit $\Phi$ l'angle de $I_s$ avec [100] (*fig.* 1); l'aimantation restant localisée dans le plan (001) de la maille orthorhombique, l'énergie magnétocristalline s'écrit $E_c = K_0 + K_1 \sin^2 \Phi + K_2 \sin^4 \Phi$. La condition d'équilibre $\partial F/\partial \Phi = 0$ conduit à

$$I = \frac{I_s}{3} + \frac{2 I_s}{3} \cos\left(\frac{\pi}{3} - \Phi\right) \tag{1}$$

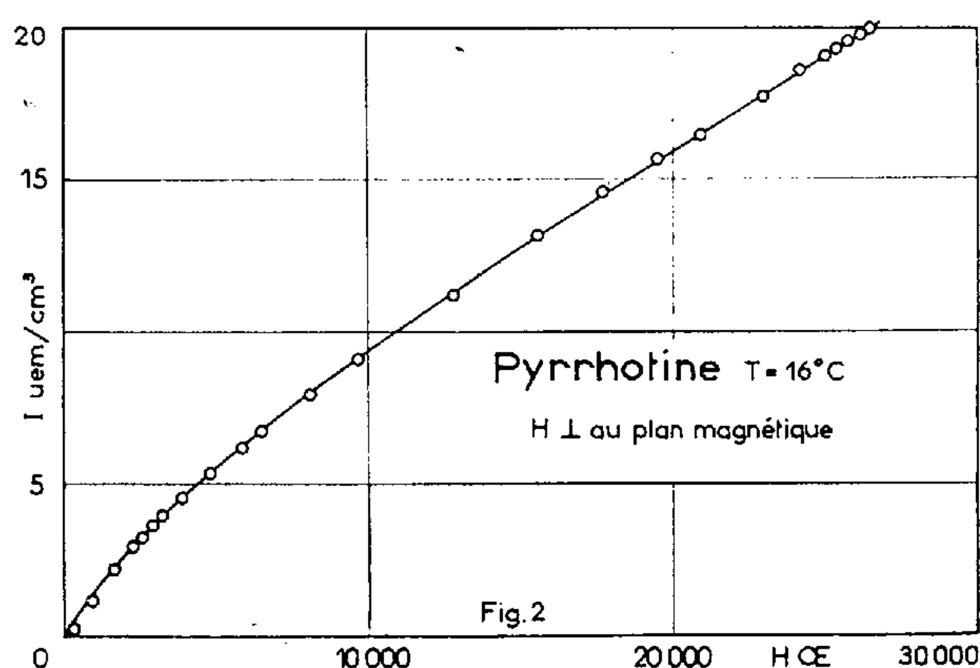
avec

$$H_i I_s \sin\left(\frac{\pi}{3} - \Phi\right) = 2 K_1 \sin\Phi \cos\Phi + 4 K_2 \sin^3 \Phi \cos\Phi. \tag{2}$$

Les mesures ont été faites à la température ambiante, par la méthode d'extraction axiale ([4]), dans une bobine sans fer pour $H < 5\,000$ Oe et pour les champs plus élevés dans un électroaimant. Pour deux directions




de facile aimantation les courbes se superposent, pour la troisième l'écart maximal avec les précédentes est de 10 % dans les champs faibles, ce qui justifie l'approximation faite sur les volumes des trois groupes de macles.




Dans la figure 1 sont portés les points mesurés dans l'une de ces directions. L'approche à la saturation permet de déterminer $\sigma_{\infty,T} = 21{,}27$ u. é. m./g d'où $I_{\infty,T} = \sigma_{\infty,T}.4{,}90 = 104{,}2$ u. é. m./cm$^3$. $K_1$ et $K_2$ sont déterminés à partir de (2), on trouve $K_1 = 2{,}8.10^5$ ergs/cm$^3$ [valeur en bon accord avec celle de $K_1 = 2{,}83.10^5$ ergs/cm$^3$ donnée par Mikami et al. ([5])] et $K_2 = 1{,}0.10^5$ ergs/cm$^3$. Avec ces nombres on calcule $H_1 = 291$ Oe.

A l'aide des valeurs numériques de $n$, $I_s$, $K_1$ et $K_2$ de $I = H/n$ et de l'expressions (1) on calcule la variation théorique de I représentée sur la figure 1. On constate un accord qualitatif satisfaisant dans la partie initiale de la courbe d'aimantation et un très bon accord dans tout le domaine des rotations.

Dans la direction perpendiculaire au plan magnétique, les mesures ont été faites sur un disque (diamètre : 3,7 mm, $e = 1{,}7$ mm), contenant le plan magnétique. Nous avons retrouvé les résultats de P. Weiss avec une aimantation proportionnelle au champ appliqué (*fig.* 2), mais pour cet échantillon, la proportionnalité n'est rigoureuse qu'à partir de 10 000 Oe; la variation de l'aimantation pour $H < 10\,000$ Oe peut s'expliquer par la présence de microcristaux de pyrrhotine d'orientations différentes. Dans des champs de 26 000 Oe, l'aimantation n'atteint que le 1/5^e de l'aimantation à saturation $I_{\infty,T}$, qui, pour cet échantillon, est de 93,9 u. é. m./cm³. On peut interpréter cette variation de l'aimantation à partir de 10 000 Oe par la rotation de l'aimantation $I_s$ depuis la direction facile [100] vers la direction très difficile [001]. Soit $\theta$ l'angle entre $I_s$ et [001], l'énergie magnétocristalline s'exprime dans ce cas par $E_c = K_0 + K_3 \cos^2\theta + K_4 \cos^4\theta$. La proportionnalité de l'aimantation au champ est caractéristique d'une substance uniaxe, lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à la direction de facile aimantation et que $K_4$ est négligeable devant $K_3$. La valeur de la constante $K_3$ déterminée à partir de nos mesures est de $7{,}0.10^6$ ergs/cm³. Nous avons ainsi déterminé les valeurs des constantes $K_1$, $K_2$, $K_3$ figurant dans l'expression générale de l'énergie d'anisotropie de la maille orthorhombique de la pyrrhotine :

$$E_K = K_0 + K_1 \sin^2\Phi \sin^2\theta + K_2 \sin^4\Phi \sin^4\theta + K_3 \cos^2\theta + K_4 \cos^4\theta + K_5 \sin^2\Phi \cos^2\theta \sin^2\theta.$$

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) M. J. BESNUS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1634.

(2) F. BERTAUT, *Acta Cristallogr.*, 6, 1953, p. 557.

(3) R. BECKER et W. DORING, *Ferromagnetismus*, Springer-Verlag, Berlin, 1939.

(4) H. DANAN, *Thèse*, Strasbourg, 1958.

(5) I. MIKAMI, T. HIRONE, H. WATANABE, S. MAEDA, K. ADACHI et M. YAMADA, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1569.

(*Laboratoires Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Expressions des ondes électromagnétiques élémentaires du type* EH *en coordonnées cylindriques.* Note de M. **Yves Garault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les ondes EH, qui ne dégénèrent pas pour $v_\varphi = c$ en ondes transverses, ne peuvent se propager que dans des structures périodiques avec une vitesse de phase pouvant être inférieure, égale ou supérieure à la vitesse de la lumière. Lorsque $v_\varphi = c$, les composantes longitudinales des champs vérifient, en plus de l'équation générale de propagation, la relation

$$(1) \qquad Z_0\left(\vec{u} \times \overrightarrow{\text{grad}}\, H_z\right) = \overrightarrow{\text{grad}}\, E_z,$$

$E_z$ s'exprime alors sous la forme

$$E_z = E_0(A r^n + B r^{-n}) \exp jn\theta.$$

La relation (1) impose que $H_z$ soit donné par

$$H_z = j\frac{E_0}{Z_0}(A r^n - B r^{-n}) \exp jn\theta.$$

Pour $n \neq 0$, on ne gardera que la solution élémentaire du type

$$(2) \qquad E_z = E_0(A r^n + B r^{-n}) \cos n\theta,$$

$$(3) \qquad H_z = -\frac{E_0}{Z_0}(A r^n - B r^{-n}) \sin n\theta.$$

Dans une précédente Note [1] nous avons introduit des solutions cohérentes de l'équation de propagation permettant de considérer l'onde EH définie par (2) et (3) comme limite, soit d'une onde EH rapide ($v_\varphi > c$), soit d'une onde EH lente ($v_\varphi < c$). Les expressions (2) et (3) sont en effet à un coefficient constant près les limites lorsque $v_\varphi$ tend vers $c$ de

$$\left.\begin{array}{lrl} (4) & E_z = & E_0(AJ_n^0(v) + BN_n^0(v)) \cos n\theta \\ (5) & Z_0 H_z = & -E_0(AJ_n^0(v) - BN_n^0(v)) \sin n\theta \end{array}\right\} \text{ onde rapide } v_\varphi > c;$$

$$\left.\begin{array}{lrl} (6) & E_z = & E_0(AI_n^0(v) + BK_n^0(v)) \cos n\theta \\ (7) & Z_0 H_z = & -E_0(AI_n^0(v) - BK_n^0(v)) \sin n\theta \end{array}\right\} \text{ onde lente } v_\varphi < c.$$

Nous renvoyons à notre précédente Note [1] pour la signification des notations $J_n^0$, $N_n^0$, etc., dans lesquelles $v = k_c r$.

Les équations différentielles vérifiées par les composantes transversales permettent de les calculer directement lorsque $v_\varphi = c$. Nous préférons les obtenir ici comme limites de celles des ondes EH définies par (4)-(5) et (6)-(7). Les composantes transversales d'une onde sont données par les expressions générales :

$$(k_0^2 - \alpha^2)\vec{E}_t = j\left[k_0 Z_0\left(\vec{u} \times \overrightarrow{\text{grad}}\, H_z\right) - \alpha\, \overrightarrow{\text{grad}}\, E_z\right],$$

$$(k_0^2 - \alpha^2)\vec{H}_t = -j\left[\frac{k_0}{Z_0}\left[\vec{u} \times \overrightarrow{\text{grad}}\, E_z\right) + \alpha\, \overrightarrow{\text{grad}}\, H_z\right].$$

On obtient ainsi pour l'onde EH lente (6)-(7) :

$$E_r = jE_0\left[\frac{n}{\alpha+k_0}\frac{1}{r}(AI_n^0(v) - BK_n^0(v)) + \alpha(AI_{n+1}^0(v) - BK_{n-1}(v))\right]\cos n\theta,$$

$$E_\theta = -jE_0\left[\frac{n}{\alpha+k_0}\frac{1}{r}(AI_n^0(v) + BK_n^0(v)) - k_0(AI_{n+1}^0(v) + BK_{n-1}^0(v))\right]\sin n\theta;$$

$$Z_0H_r = -jE_0\left[\frac{n}{\alpha+k_0}\frac{1}{r}(AI_n^0(v) + BK_n^0(v)) + \alpha(AI_{n+1}^0(v) + BK_{n-1}^0(v))\right]\sin n\theta,$$

$$Z_0H_\theta = -jE_0\left[\frac{n}{\alpha+k_0}\frac{1}{r}(AI_n^0(v) - BN_n^0(v)) - k_0(AI_{n+1}^0(v) - BK_{n+1}^0(v))\right]\cos n\theta.$$

Les composantes de l'onde rapide s'obtiennent en changeant $I_\nu$ en $J_\nu$ et $K_\nu$ en $N_\nu$.

Pour que cette onde EH lente puisse être guidée par une structure périodique à conducteur central lisse de rayon $r_0$, il est nécessaire que $E_\theta$ et $H_r$ s'annulent ensemble sur ce conducteur. D'où

$$AI_n^0(v) + BK_n^0(v) = 0,$$

et

$$AI_{n+1}^0(v) + BK_{n-1}^0(v) = 0.$$

Pour que ce système ait une solution non nulle il faut que

$$I_n^0(v_0)K_{n-1}^0(v_0) - K_n^0(v_0)I_{n+1}^0(v_0) = 0. \quad (8)$$

Si $u$ désigne la racine *unique* de cette équation, nous aurons $r_0 = u/k_c$. Tant que $k_c$ n'est pas nul, l'onde EH peut se propager dans une structure de ce type; mais si $k_c$ tend vers zéro nous voyons que $r_0$ tend vers l'infini. Le problème perd alors toute signification physique. Dans le cas des ondes EH rapides, la relation (8) s'écrit

$$J_n^0(v_0)N_{n-1}^0(v_0) - N_n^0(v_0)J_{n+1}^0(v_0) = 0.$$

Les fonctions $J_n^0$ et $N_n^0$ étant des fonctions oscillantes, il existe une infinité de racines correspondant chacune à un mode différent; mais lorsque $k_c$ tend vers zéro les valeurs de $r_0$ correspondantes sont encore rejetées à l'infini.

Par contre, si la structure utilisée comporte un conducteur central ayant également une structure périodique en $z$, l'onde EH pourra exister pour $v_\varphi = c$, puisqu'il n'est plus indispensable d'annuler à la fois $E_\theta$ et $H_r$ sur un cylindre de rayon $r_0$. Pour $k_c = 0$ nous avons

$$I_n^0(v) = \frac{r^n}{2^n n!}, \qquad K_n^0(v) = \frac{2^n(n-1)!}{r^n}.$$

En posant

$$A' = \frac{A}{2^n n!\,k_0^n}, \qquad B' = B\,2^n(n-1)!\,k_0^n,$$

on obtient pour les composantes de l'onde EH :

$$E_r = j\frac{nE_0}{2}\left[A'(k_0r)^{n-1}\left(1+\frac{k_0^2r^2}{n(n+1)}\right) - \frac{B'}{(k_0r)^{n+1}}\left(1+\frac{k_0^2r^2}{n(n-1)}\right)\right]\cos n\theta.$$

$$E_\theta = -j\frac{nE_0}{2}\left[A'(k_0r)^{n-1}\left(1-\frac{k_0^2r^2}{n(n+1)}\right) + \frac{B']}{(k_0r)^{n+1}}\left(1-\frac{k_0^2r^2}{n(n-1)}\right)\right]\sin n\theta.$$

$$E_z = E_0[A'(k_0r)^n + B'(k_0r)^{-n}]\cos n\theta,$$

$$Z_0 H_r = -j\frac{n E_0}{2}\left[A'(k_0 r)^{n-1}\left(1+\frac{k_0^2 r^2}{n(n+1)}\right)+\frac{B'}{(k_0 r)^{n+1}}\left(1+\frac{k_0^2 r^2}{n(n-1)}\right)\right]\sin n\theta,$$

$$Z_0 H_\theta = -j\frac{n E_0}{2}\left[A'(k_0 r)^{n-1}\left(1-\frac{k_0^2 r^2}{n(n+1)}\right)-\frac{B'}{(k_0 r)^{n+1}}\left(1-\frac{k_0^2 r^2}{n(n-1)}\right)\right]\cos n\theta,$$

$$Z_0 H_z = -E_0[A'(k_0 r)^{n} + B'(k_0 r)^{-n}]\sin n\theta.$$

Pour une structure sans conducteur central on a $B = 0$, les fonctions $N_n^0(\rho)$ et $K_n^0(\rho)$ étant infinies sur l'axe. Dans ce cas, lorsque $n = 0$ (symétrie de révolution), l'onde EH se réduit à une onde E qui n'est autre que l'onde accélératrice du guide circulaire à iris donnée par

$$E_z = E_0 A J_0(k_c, r), \qquad E_r = j\alpha E_0 A J_1^0(k_c, r), \qquad H_\theta = j\frac{k_0}{Z_0} A E_0 J_1^0(k_c, r).$$

L'autre solution en $\theta$ conduirait à une onde H.

Signalons qu'on peut obtenir d'autres ondes EH en prenant des ondes identiques à (4)-(5) et (6)-(7), mais avec des rapports différents entre les amplitudes de $E_z$ et $H_z$; ce rapport doit toujours à la limite ($v_\varphi = c$) être égal à $-Z_0$; c'est ainsi qu'on peut prendre par exemple

$$Z_0 H_0 = -\frac{\alpha}{k_0} E_0 \qquad \text{ou} \qquad Z_0 H_0 = -\frac{k_0}{\alpha} E_0.$$

Dans le premier cas les composantes $E_r$ et $E_\theta$ ne comprennent plus de termes d'indice $n$ tandis que dans le second cas ce sont $H_r$ et $H_\theta$.

*Onde* EH *déflectrice*. — Pour qu'une onde EH soit déflectrice il faut que $\overrightarrow{\text{grad}}\, E_z$ soit différent de zéro au voisinage de l'axe ([2]). Le premier terme de $\overrightarrow{\text{grad}}\, E_z$ étant d'ordre $n - 1$ en $r$, il est donc nécessaire que $n = 1$. Dans ce cas, $E_z = E_0 k_0 I_1^0(k_c r)\cos\theta$. Pour des particules ultra relativistes $v_\varphi \neq c$ l'onde EH synchrone est telle que $E_z \neq E_0 k_0 r \cos\theta = E_0 k_0 x$. La force de déflexion, proportionnelle à « $\overrightarrow{\text{grad}}\, E_z$ », dirigée dans le sens des $x$ est pratiquement indépendante des coordonnées transversales. Dans une structure périodique, les ondes élémentaires que nous avons obtenues ici sont les composantes fondamentales de la fonction d'onde, les harmoniques d'espace permettant de vérifier les conditions aux limites sur les parois.

(1) Y. Garault, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1391.
(2) Y. Garault, *C. R.* 254, 1962, p. 843.

(*Laboratoire d'Électronique de la Sorbonne*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

OPTIQUE. — *Propriétés optiques de l'étain en couches minces entre* 0,9 *et* 11 μ. *Résultats expérimentaux.* Note (*) de M. **Robert Burtin**, présentée par M. Jean Lecomte.

1. *Préparation.* — On peut obtenir, par évaporation dans le vide, des couches minces d'étain opaques, non diffusantes, et dont les propriétés électriques sont celles de l'étain massif. Il suffit pour cela d'opérer dans les conditions suivantes :

*a.* Le support, sur lequel l'étain va se déposer, doit présenter, après nettoyage, une figure de buée parfaitement uniforme.

*b.* Le vide avant évaporation doit être inférieur à $2.10^{-6}$ mm Hg, et la vitesse d'évaporation supérieure à 200 Å/s.

*c.* L'épaisseur de la couche doit être de l'ordre de 1000 Å au moins. Nous avons presque suivi les recommandations de Caswell ([1]), à notre insu, d'ailleurs.

2. *Structure.* — Mme Gandais, de l'équipe de M. Croce à l'Institut d'Optique, s'est chargée d'examiner la structure de nos couches. Les diagrammes de rayons X montrent que ces couches sont parfaitement orientées : un axe binaire est normal au support, un plan quasi compact étant parallèle à ce support. On observe de faibles taches supplémentaires dues aux macles. Les répliques de la surface de nos couches, examinées au microscope électronique, montrent que cette surface est presque parfaite : les cristaux d'étain s'étendent sur 3 000 à 5 000 Å, ils ont même épaisseur, avec des joints de grains à peine apparents.

3. *Principe des mesures.* — Soit $n - ik$ l'indice complexe de la couche, $R_{\parallel}$ le facteur de réflexion pour une vibration parallèle au plan d'incidence, $\varphi$ l'angle d'incidence. Dans l'infrarouge, où $n^2 + k^2 \geq 50$, on a la formule approximative

$$(1) \qquad \frac{1+R}{1-R}x = \frac{x^2+n^2+k^2}{2n}\left[1+\frac{\sin^2\varphi\,(n^2-3k^2-x^2)}{(n^2+k^2)(n^2+k^2+x^2)}\right].$$

On a posé $x = 1/\cos\varphi$. Le deuxième terme de la somme entre crochets est en général négligeable; il suffit alors de mesurer $R_{\parallel}$ pour plusieurs angles d'incidence : on trace $(1+R)\,x/(1-R)$ en fonction de $x^2$. La pente de la droite obtenue nous donne $n$, son ordonnée à l'origine nous fournit ensuite $k$. Dans le proche infrarouge, où $n^2 + k^2 \approx 50$, on calcule le terme correctif négligé à l'aide des valeurs approchées trouvées, et une nouvelle approximation nous conduit aux vraies valeurs de $n$ et $k$.

On voit tout de suite que cette méthode n'est applicable que lorsque $x^2 = (\cos\varphi)^{-2}$ reste comparable à $n^2 + k^2$. Il faut donc employer des angles d'incidence très grands. Jusqu'à $\varphi = 78°\,30'$ nous utilisons un

système « W-V » [Strong, (²)] qui donne directement $R_{\parallel}$. Pour $n^2 + k^2 > 200$, il faut augmenter encore l'angle d'incidence, et se résigner à prendre un étalon de comparaison. Nous avons choisi l'or. Ce métal a été étudié très soigneusement dans notre laboratoire, sur des couches semi-transparentes et par notre méthode. Les résultats (encore inédits) s'accordent pour montrer qu'on peut représenter les propriétés optiques de l'or jusqu'à 2,5 μ par les formules dites des « électrons libres » :

$$k^2 - n^2 = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 \frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_\tau}\right)^2} - A, \tag{2}$$

$$2nk = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 \frac{\lambda}{\lambda_\tau} \frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_\tau}\right)^2}, \tag{3}$$

où $\lambda$ est la longueur d'onde, et A, $\lambda_0$ et $\lambda_\tau$ sont des paramètres. On trouve $A \approx 9$, $\lambda_0 = 0{,}129\ \mu$ et $20\ \mu \leqq \lambda_\tau \leqq 24\ \mu$ suivant l'état de fraîcheur de l'étalon. Ces formules n'ont été vérifiées que pour $\lambda \leqq 2{,}5\ \mu$. Nous supposerons qu'elles restent valables plus loin dans l'infrarouge. On détermine la valeur de $\lambda_\tau$ avant chaque série de mesures. Des tableaux numériques, établis à partir des formules (2) et (3), nous donnent immédiatement les valeurs du facteur de réflexion de l'étalon pour les longueurs d'onde et les incidences employées.

4. *Appareillage.* — Les mesures de réflexion sont faites sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 112.U modifié. A la sortie du monochromateur, est monté un collimateur à miroirs, corrigé de l'aberration sphérique, formant l'image de la pupille sur la couche. Une glissière, vissée sur la platine d'un goniomètre, supporte la couche et l'étalon de comparaison, ou bien le système « W-V ». Le flux lumineux réfléchi est ensuite concentré sur un thermocouple placé sur le bras mobile du goniomètre. Un polariseur, comprenant huit lames de sélénium sans support, de quelques microns d'épaisseur, fixe la direction de vibration de la lumière, juste avant sa réflexion sur la couche. Les détails de ce montage sont décrits ailleurs.

La valeur absolue de $R_{\parallel}$ se trouve connue à 0,002 près. Mais ce sont les variations de $R_{\parallel}$ en fonction de l'angle d'incidence qu'il importe de déterminer avec beaucoup de précision, étant donnée la méthode employée. L'expérience montre que la précision relative sur la valeur de $R_{\parallel}$ reste supérieure à 0,001, et même à 0,0005, lorsque l'emploi du système « W-V » est possible.

5. *Résultats.* — On observe, d'une couche d'étain à l'autre, des variations légèrement supérieures aux erreurs de mesure. On peut considérer que $n$ et $k$ sont connus à 1 % près jusqu'à 1,5 μ, les erreurs augmentant ensuite pour atteindre 5 % vers 11 μ.

Voici les valeurs moyennes des indices *n* et *k* en fonction de la longueur d'onde :

| λ(μ). | *n*. | *k*. | λ(μ). | *n*. | *k*. | λ(μ). | *n*. | *k*. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,9...... | 2,80 | 7,0 | 1,25..... | 3,75 | 7,8 | 3,48..... | 5,49 | 21,5 |
| 0,93..... | 3,00 | 7,15 | 1,30..... | 3,60 | 7,9 | 4........ | 6,75 | 24,3 |
| 0,96..... | 3,10 | 7,15 | 1,35..... | 3,45 | 8,0 | 4,8...... | 8,8 | 29,0 |
| 1........ | 3,35 | 7,35 | 1,5...... | 3,10 | 8,7 | 5,94..... | 11,0 | 33,9 |
| 1,05..... | 3,60 | 7,5 | 1,6...... | 3,10 | 9,5 | 7,33..... | 15,4 | 40 |
| 1,1...... | 3,70 | 7,55 | 1,7...... | 3,15 | 10,2 | 8........ | 17,7 | 43 |
| 1,15..... | 3,75 | 7,6 | 2........ | 3,25 | 12,1 | 9........ | 20 | 46 |
| 1,2...... | 3,70 | 7,65 | 2,2...... | 3,45 | 13,5 | 11........ | 27 | 53 |
| 1,25..... | 3.75 | 7,8 | 2,4...... | 3,60 | 14,8 | | | |

Dans une prochaine publication, nous analyserons ces résultats; nous montrerons en particulier qu'ils sont compatibles avec les propriétés électriques de l'étain massif.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) H. L. CASWELL, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 105.

(2) J. STRONG, *Procedure in Experimental Physics*, New York, Prentice Hall, 1938, p. 376.

(*Institut d'Optique théorique et appliquée, Paris.*)

OPTIQUE. — *Sur la détermination de la largeur de la raie* $R_1$ ($\lambda = 6\,943$ Å) *émise par un laser à rubis.* Note (*) de M. **Jean-Ch. Viénot**, Mme **Nicole Aebischer** et M. **Jean Bulabois**, présentée par M. André Lallemand.

L'examen des anneaux à l'infini, obtenus au moyen d'un interféromètre de Fabry-Pérot d'épaisseur relativement importante, éclairé en lumière laser, montre que la largeur de raie est inférieure à 0,004 $cm^{-1}$ et fait apparaître, dans la mesure, une incertitude due à la « structure grenue » de l'émission.

Le programme d'études relatif au laser à rubis réalisé dans notre laboratoire au cours de l'automne dernier, comporte la détermination du profil spectral de la raie $R_1$ en fluorescence et en émission stimulée.

La lumière émise au cours d'un « tir » (cycle complet de pompage optique), soit pendant une durée de 1,5 à $2,5.10^{-4}$ s, est dirigée sur un interféromètre de Fabry-Pérot (F.-P.) pour lequel il est possible de faire varier la distance entre les lames de millimètre en millimètre au moyen d'une série de cales étalonnées. La largeur angulaire du faisceau émis lorsque l'énergie mise en jeu est maintenue au voisinage du seuil d'action laser reste faible, 0,07 à 0,17°, et il est nécessaire d'interposer un système optique divergent (un diffusant fin et homogène s'est finalement avéré de rendement supérieur) entre la face de sortie du cristal et l'interféromètre. Le rubis travaille dans les conditions normales (température ordinaire : refroidissement à l'air comprimé); un filtre coloré (Schott RG 5) supprime la lumière de pompage et réduit la fluorescence. Le système d'interférence est photographié, au moyen d'un objectif à longue distance focale, sur film Kodak HIR 421-1.

Le pouvoir réflecteur des lames utilisées étant $R = 0,90$, théoriquement le coefficient de finesse de l'appareil dispersif, $N = \pi\sqrt{R}/(1 - R)$ devrait être de l'ordre de 30 et sa limite de résolution pourrait approcher 0,0004 Å dans nos conditions expérimentales. Mesurée par microphotométrie sur divers enregistrements photographiques, la valeur de N est en réalité beaucoup plus faible, d'abord du fait de l'imperfection des lames dont nous disposions jusqu'ici; pour des différences de marche importantes, elle n'aurait de sens, dans le cas actuel, que si la mesure portait sur les anneaux à l'infini effectivement enregistrés; une telle opération n'est pas valable sur les clichés en émission laser. Néanmoins, l'appréciation de la largeur relative de ces anneaux, sur les négatifs, pour des épaisseurs de plus en plus grandes de l'intervalle $e$ séparant les deux lames de l'étalon, permet d'évaluer une limite supérieure de la largeur $\delta\lambda$ de la raie spectrale, en fonction de l'intervalle spectral libre $\Delta\lambda = \lambda^2/2\,e$.

Des anneaux à l'infini ont été obtenus pour des épaisseurs $e = 304$ mm, et il semble bien que nous sommes encore relativement loin, en prenant quelques précautions spéciales, de la valeur supérieure de $e$ pour laquelle

les anneaux ne seront plus visibles. On arrive encore à en dénombrer une vingtaine dans certaines régions du négatif, ou sur les positifs correspondants, tirés à différents contrastes. Quelques photographies sont présentées figures 1, 2 et 3. Les épaisseurs *e* sont respectivement 40, 101 et 304 mm.

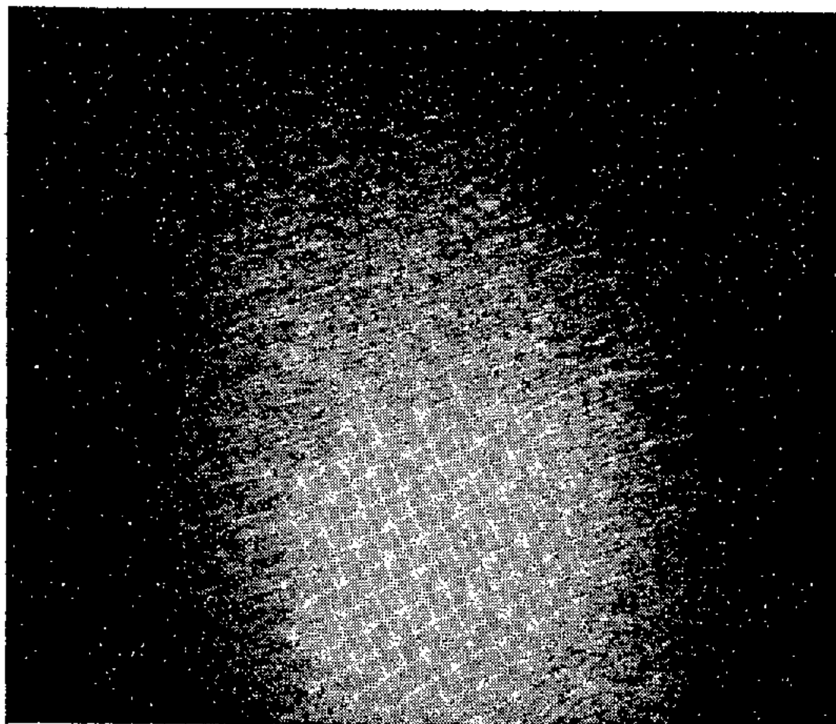


Fig. 1. — $e_{F.-P.} = 40$ mm.

L'exploration photométrique des systèmes d'anneaux est peu exploitable (sauf peut-être par analyse harmonique). Ils sont de plus en plus fins au fur et à mesure que *e* augmente et disparaissent dans la granulation.

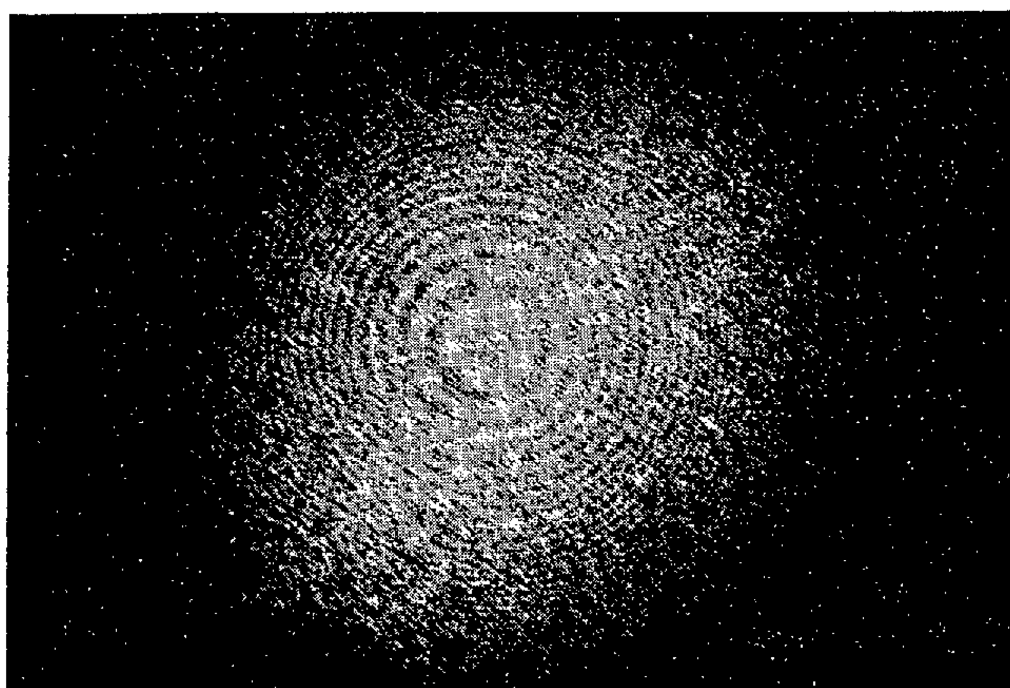


Fig. 2. — $e_{F.-P.} = 101$ mm.

Cependant, la facilité avec laquelle l'œil intègre une structure discontinue permet d'estimer, sur le négatif obtenu pour $e = 304$ mm, une largeur relative de l'ordre de plusieurs unités$^{-1}$. Dans cette situation, l'intervalle spectral libre étant alors 0,0078 Å, la largeur spectrale de la raie $R_1$, peut être tenue, dans une évaluation encore provisoire, pour certainement

inférieure à 0,0019 Å, soit de l'ordre de 0,004 $cm^{-1}$. Cette valeur est à rapprocher de la largeur de la raie $R_1$ en fluorescence, voisine de 11 $cm^{-1}$.

D'autre part, il faut noter que la granulation dans laquelle se perdent les anneaux n'est pas celle due à la photographie, nous sommes encore très au-dessus du niveau de bruit photographique. Cette granulation apparaît en étroite relation avec une structure discontinue de l'émission en différents points de la face de sortie du cristal, telle qu'elle a été mise en évidence par la photographie ultra-rapide (1). Elle présente pourtant

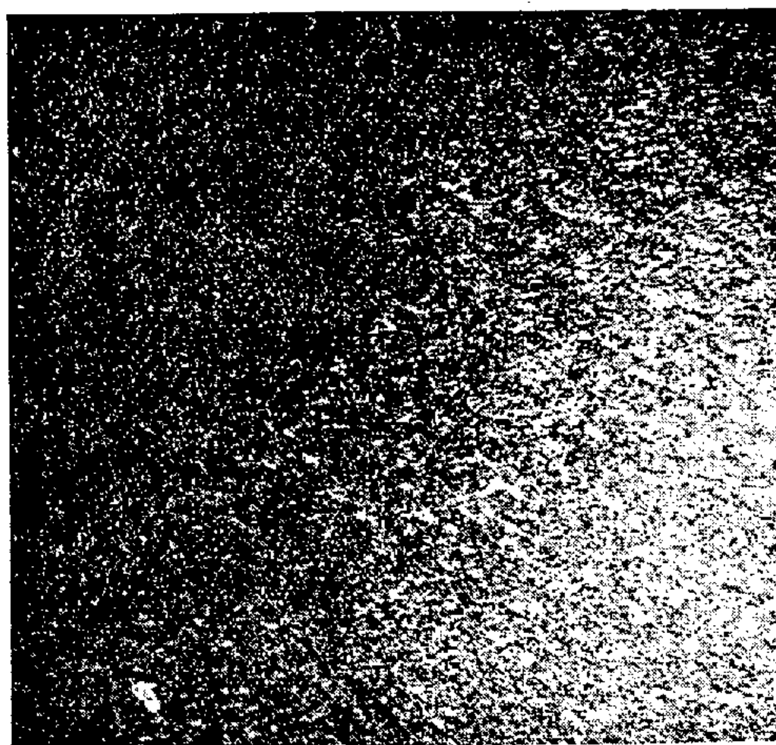


Fig. 3. — $e_{F.-P.}$ = 304 mm.

ici un caractère particulier : les points plus brillants se répartissent de manière stochastique (*voir* par exemple *fig.* 3) et la photographie de la face de sortie du rubis utilisé dans notre montage ne présente des concentrations de lumière, au cours de l'émission stimulée, que dans des régions réduites d'altération de la surface (piqûres, rayures accidentelles); ces régions sont décelables en fluorescence. L'émission est répartie régulièrement partout ailleurs, ce qui se retrouve dans le phénomène d'interférence comme il a été indiqué plus haut.

Cette granulation particulière à l'émission laser représente, pour le moment, une sérieuse limitation à l'étude de la structure fine de $R_1$ suivant la méthode classique.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) A. ORSZAG, J. BORIE et M. DURAND, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2215.

(*Laboratoire de l'École Polytechnique* et *Laboratoire d'Optique métrologique Faculté des Sciences de Besançon.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Études spectroscopiques de quelques réactions du diazométhane avec des atomes ou radicaux libres. Observation de nouvelles émissions.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Pierre Goudmand**, M^lle **Odile Dessaux** et M. **Marc Durand**,* présentée par M. Georges Champetier.

Les luminescences obtenues par réaction des atomes libres d'hydrogène, d'oxygène ou des produits de dissociation de $H^2O$— dans la décharge électrique — sur le diazométhane permettent la mise en évidence des émissions des deux systèmes $^2\Delta - {}^2\Pi$ et $^2\Sigma^- - {}^2\Pi$ de CH, des bandes $^3\Pi_g - {}^3\Pi_u$ de $C_2$, $_3\Pi_i - {}^3\Sigma^-$ de NH, $^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$ de CN ainsi que de huit nouvelles émissions, en particulier à 4153,7, 3 864, 3 852 et 3 828 Å.

Le diazométhane a été préparé par action de la potasse sur la nitrosométhylurée à la température de 0°C. Le gaz résultant était desséché dans un tube rempli de pastilles de potasse.

Les réactions d'atomes ou de radicaux libres ont été réalisées par la technique des flammes atomiques (1) sous pression réduite (0,5 à 1 mm Hg) en régime dynamique rapide; débit : 900 l/mn. Les gaz ont été dissociés dans une décharge électrique haute tension (6 000 V sous 1,5 kVA), les produits résultants piégés à la température de 77°K. Les spectres des flammes produites dans la chambre à réaction cylindrique ont été obtenus avec un spectrographe « Hilger Medium » grâce à des plaques Kodak O*a*O.

Ces flammes ont donné lieu aux observations suivantes :

*a*. Hydrogène atomique : Flamme jaunâtre possédant la structure caractéristique des flammes atomiques de l'hydrogène [(1), p. 990], c'est-à-dire luminescence localisée intense entourée d'une zone lumineuse diffuse correspondant à une cinétique plus lente des réactions.

*b*. Oxygène atomique : Flamme bleue intense et bien localisée.

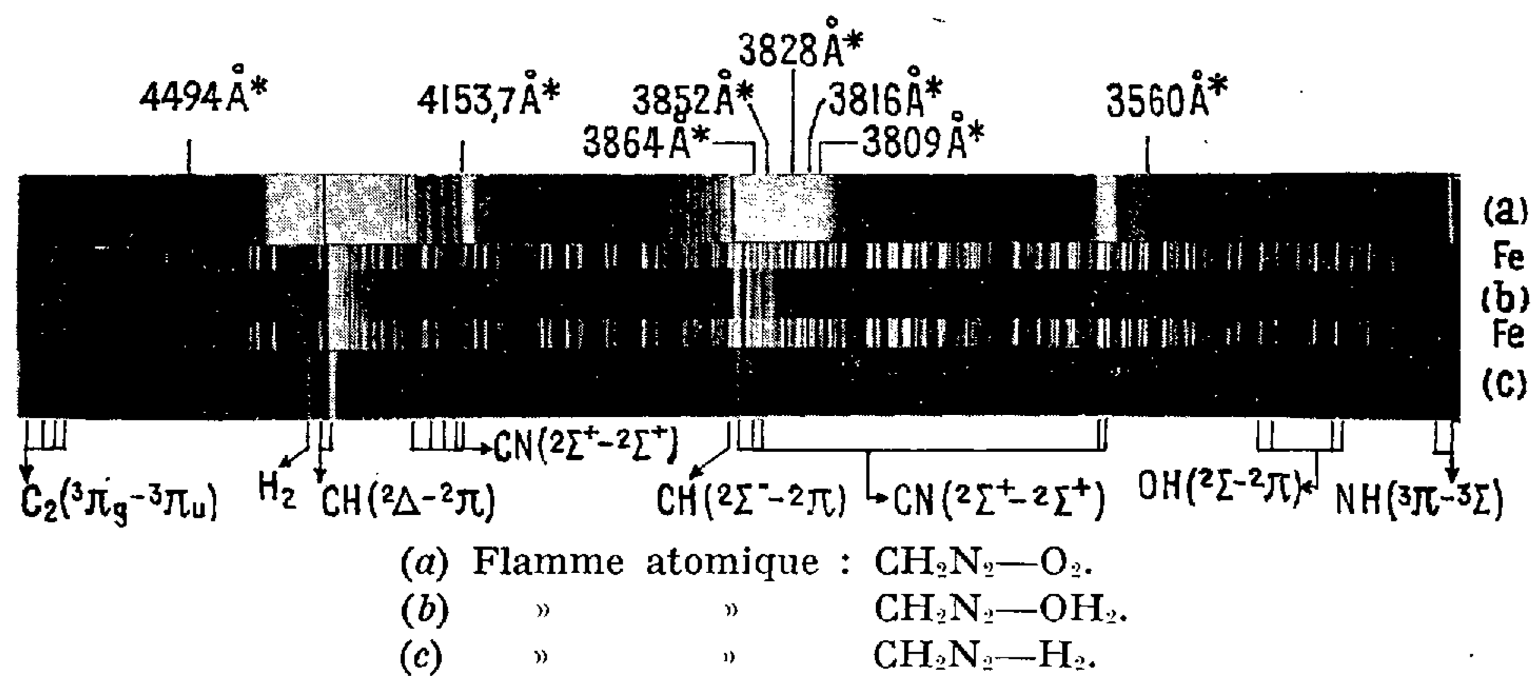
*c*. Produits de dissociation de l'eau : Flamme instable de couleur gris violacé.

Les réactions avec l'hydrogène atomique et les produits de dissociation de l'eau n'ont donné lieu à l'observation d'aucune émission lumineuse dans le piège, tandis qu'avec l'oxygène atomique apparaît une intense post-luminescence gris pâle.

Spectres. — 1. *Hydrogène atomique*. — L'émission la plus intense est celle du système $^2\Delta - {}^2\Pi$ de CH à 4 315 Å. On observe de même le système de Swan $^3\Pi_g - {}^3\Pi_u$ de $C_2$ ainsi que des bandes du système $^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$ de CN dont seule la transition $v' = v'' = 0$ à 3 383,4 Å est nette. Les bandes 0,0 et 1,1 de NH apparaissent faiblement mais la comparaison de leurs intensités donne à penser à une température vibrationnelle élevée. Il apparaît sur ce spectre trois bandes à têtes mal définies situées respectivement à 3 852, 3 828, 3 816 Å. Les bandes de OH sont présentes sous une intensité très faible et dues aux traces d'eau entraînées dans le $CH_2N_2$.

2. *Oxygène atomique.* — Toutes les bandes connues du système $^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$ de OH apparaissent avec une structure rotationnelle étendue. Deux systèmes de CH sont présents : $^2\Delta - {}^2\Pi$ — à une température vibrationnelle élevée caractérisée par la présence de la bande 2,2 à 4 324 Å (²) — et $^2\Sigma^- - {}^2\Pi$ à 3 889 Å. L'intensité des bandes de $C_2$ est relativement beaucoup plus faible que dans le cas de l'hydrogène atomique; l'émission de CN $^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$ est assez forte, celle de NH $^3\Pi_i - {}^3\Sigma^-$ faible.

Dans le voisinage des bandes de CN, nous avons observé des émissions inconnues : une bande isolée à 4 494 Å d'intensité faible; une autre dégradée vers le violet à 4 153,7 Å recouvrant la bande 5,6 de CN à 5 152,4 Å. Cette bande a une intensité visuelle trois fois supérieure à celle de la séquence voisine de CN (0, 1). Les bandes signalées avec l'hydrogène atomique sont présentes; nous en avons observé quatre à structure




(*a*) Flamme atomique : $CH_2N_2$—$O_2$.
(*b*) » » $CH_2N_2$—$OH_2$.
(*c*) » » $CH_2N_2$—$H_2$.

diffuse d'intensités décroissantes à 3 852, 3 828, 3 816 et 3 809 Å. Des bandes diffuses, aux environs de 3 560 Å, ont été repérées avec deux maximums à 3 565 et 3 559,5 Å. Par contre, il n'a été mis en évidence aucune bande attribuable à CO, HCO ou NO.

3. *Produits de dissociation de l'eau.* — Le spectre est comparable à celui obtenu avec des atomes libres d'oxygène, mais :

*a.* le système $^2\Delta - {}^2\Pi$ de CH est émis à une température vibrationnelle plus faible : la bande 2,2 n'apparaît pas. L'émission de $C_2$, $^3\Pi_g - {}^3\Pi_u$ est plus intense;

*b.* le système situé vers 3 560 Å et la bande à 4 494 Å sont émis très faiblement. Les intensités de toutes les autres nouvelles émissions sont relativement plus faibles, en comparaison avec celles de CN et de OH, et la structure des quatre bandes vers 3 850 Å apparaît beaucoup plus nette.

En plus apparaît une bande dégradée vers le violet à 3 864 Å.

Conclusions. — La réaction généralement admise comme stade initial de décomposition (³) $CH_2N_2 \rightarrow CH_2\bullet + N_2$ ne semble pas intervenir seule dans ces flammes; sinon n'auraient été observés que des spectres carac-

téristiques de la réaction du radical $CH_2\bullet$, excluant la présence de CN : celui-ci ne peut être attribué à une réaction secondaire de l'azote dissocié par la température car des bandes de NO seraient alors apparues. Il semble plutôt que dans un stade initial s'additionne sur $CH_2N_2$ un atome ou un radical libre réagissant suivi d'une décomposition du complexe très endothermique formé.

Les émetteurs des bandes découvertes trouveraient leur origine dans cette dernière réaction. Ils sont sans doute polyatomiques. La présence de l'élément O est douteux dans le cas du système observé vers 3 850 Å. Elle est à exclure quant à la bande à 4 153,7 Å, car celle-ci apparaît de manière très intense dans la réaction de $CH_2N_2$ avec des atomes libres d'azote (4).

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) H. Guénébaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 962.

(2) A. G. Gaydon, *Spectroscopy of flames*, Chapman and Hall Ltd, Londres, 1957.

(3) F. W. Kirbride, *R. G. W. NORRISH. Journ. Chem. Soc.*, 1933, p. 119.

(4) Résultat en cours de publication.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris et *Laboratoire de Chimie organique physique.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Influence d'une tension continue sur le temps de désionisation d'un tube* TR *à gaz.* Note de MM. **Jean Godard** et **Gérard Baravian**, présentée par M. Francis Perrin.

Faisant suite à une étude sur l'utilisation d'un tube, diode à gaz à cathode chaude, pour la réalisation d'un interrupteur hyperfréquence (1), il est montré que l'application d'une tension anodique continue, quoique légèrement inférieure au potentiel d'allumage du tube, diminue le temps de désionisation de ce tube par augmentation de la vitesse des électrons ce qui favorise le phénomène d'entraînement vers l'anode.

Dans un interrupteur hyperfréquence on sait que le temps de désionisation est défini comme étant le temps compris entre la fin du passage de l'impulsion d'émission, impulsion pour laquelle le tube s'allume et se comporte comme un réflecteur vis-à-vis de cette impulsion, et l'instant où le tube est de nouveau transparent, c'est-à-dire apte à transmettre sans atténuation notable le signal écho de faible niveau, par suite de la disparition des électrons de conductibilité.

La recombinaison des électrons et des ions positifs étant rendue négligeable du fait de leur séparation par le champ, nous avons opéré à basse pression de façon à augmenter, d'une part, la diffusion latérale des électrons en dehors de la décharge et, d'autre part, leur entraînement par le champ.

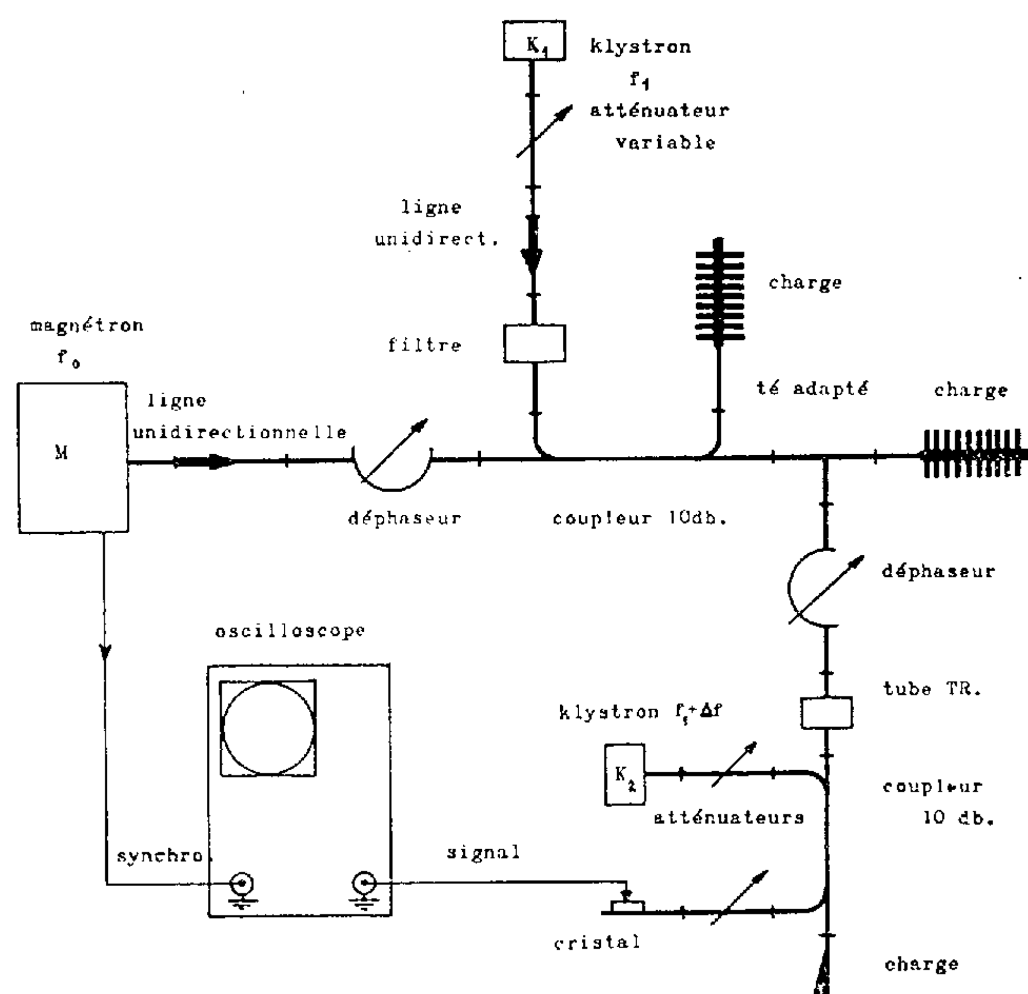



Fig. 1.

Parmi différentes méthodes expérimentales permettant d'étudier le temps de désionisation d'un tube interrupteur hyperfréquence (2) nous avons choisi la méthode dont un schéma de principe est donné ci-dessous;

celle-ci donnant par lecture directe sur un écran d'oscilloscope l'augmentation progressive de la transparence aux ondes H. F., résultant de la diminution de la concentration électronique suivant l'axe du tube.

Ce montage (3) fait interférer les ondes émises par deux klystrons $K_1$ et $K_2$ (décalés en fréquence de 10 MHz), respectivement klystron signal et oscillateur local, situés de part et d'autre de l'interrupteur à étudier. L'enveloppe des battements est alors observée sur l'écran de l'oscilloscope. A l'instant où commence l'ionisation du tube par l'impulsion magnétron, l'onde du klystron signal est réfléchie par le tube et l'enveloppe des battements disparaît, l'enveloppe de ces derniers réapparaît progressivement au fur et à mesure de la désionisation; le tube redevenant à nouveau transparent pour l'onde signal.

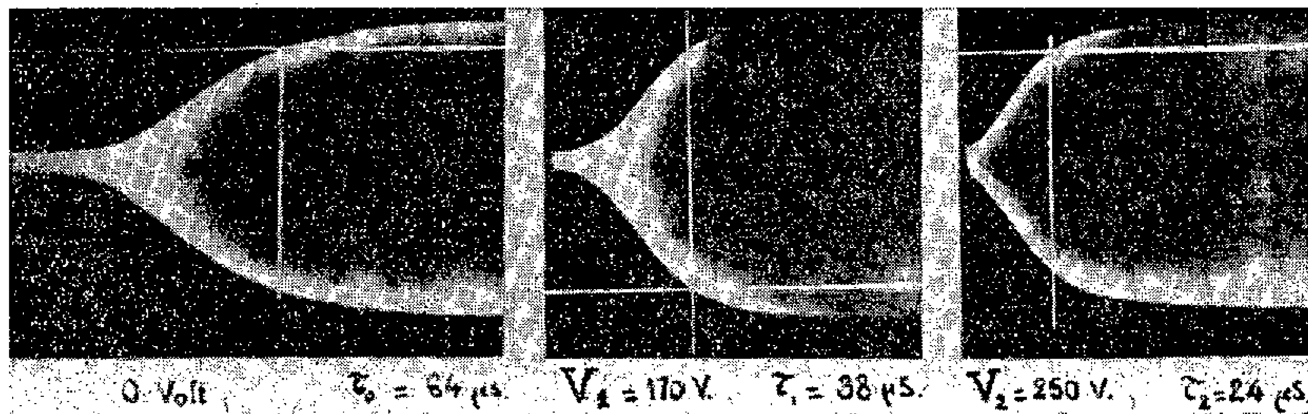



Fig. 2. — Exemple d'oscillogrammes (gaz : néon; pression : 6 mm).

Nous nous sommes efforcés d'interpréter ces résultats expérimentaux, en particulier la diminution du temps de désionisation par augmentation du champ appliqué E. Le flux électronique, en présence d'un champ continu a pour expression $\vec{\Gamma} = - \mathrm{D}\vec{\nabla} n - n\, \mu \vec{\mathrm{E}}$, avec : D, coefficient de diffusion; $n$, densité électronique dans la tranche $z$, $z + dz$; $\mu$, mobilité.

La variation de densité dans cette tranche élémentaire de l'instant $t$ à $t + dt$ est

$$(1) \qquad - dn = \left( - \mathrm{D}\nabla^2_n - \mu \mathrm{E} \frac{dn}{dz} \right) dt.$$

En l'absence de champ, pour le phénomène de diffusion, la densité suit une loi de décroissance exponentielle donnée par $n = n_0\, e^{-t/\tau}$ dont la variation en fonction du temps est $dn/dt = - n/\tau$.

A chaque instant la variation se trouve modifiée par l'action du champ E suivant la relation (1). La cavité utilisée peut être considérée comme cylindrique de hauteur $h$ et de rayon R, le champ appliqué est axial.

On déduit de (1) : $\nabla^2_n\, (\mu \mathrm{E}/\mathrm{D}, (dn/dz) + n\, (1/\mathrm{D}\tau) = 0$. Cette équation se résout (4) par la méthode des variables séparées. En tenant compte de ce que $n = 0$ sur les parois de la cavité :

$$n = n_0 \mathrm{J}_0 \left( \frac{2,4\, r}{\mathrm{R}} \right) \sin \left( \frac{\pi}{h} z \right) e^{-\frac{\mu \mathrm{E}}{2\mathrm{D}} z} \qquad \text{avec} \quad \frac{1}{\mathrm{D}\tau} = \left( \frac{\pi}{h} \right)^2 + \left( \frac{\mu \mathrm{E}}{2\mathrm{D}} \right)^2 + \left( \frac{2,4}{\mathrm{R}} \right)^2.$$

Le terme exponentiel correspond à l'entraînement des électrons par le champ. L'égalité ci-dessus met en évidence une relation entre les temps de désionisation $\tau_1$ et $\tau_2$ respectivement avec et sans tension continue :

$$\frac{1}{D\tau_1} = \frac{1}{D\tau_0} + \left(\frac{\mu E}{2D}\right)^2.$$

Considérons deux valeurs de champ $E_1$ et $E_2$ auxquels correspondent les temps $\tau_1$ et $\tau_2$, il vient

$$\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} = (\mu_1 E_1)^2 \frac{1}{4D} \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_0} = (\mu_2 E_2)^2 \frac{1}{4D}$$

que nous pouvons mettre sous la forme

$$(2) \qquad \left(\frac{\mu_1 E_1}{\mu_2 E_2}\right)^2 = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^2 = \frac{\tau_2}{\tau_1}\left(\frac{\tau_0 - \tau_1}{\tau_0 - \tau_2}\right),$$

relation qui fait apparaître que le temps de désionisation est d'autant plus court que la vitesse des électrons est plus grande.

Si nous considérons les courbes donnant les vitesses en fonction de $E/p$ ([5]), il est admis que pour de grandes valeurs de $E/p$, $v$ varie d'une façon linéaire avec $E/p$, ce qui nous permet d'écrire, pour une pression donnée, la relation (2) sous la forme

$$\left(\frac{E_1}{E_2}\right)^2 = \frac{\tau_2}{\tau_1}\left(\frac{\tau_0 - \tau_1}{\tau_0 - \tau_2}\right) \qquad \text{soit} \qquad \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 = \frac{\tau_2}{\tau_1}\left(\frac{\tau_0 - \tau_1}{\tau_0 - \tau_2}\right)$$

pour une distance interélectrodes fixée. Cette relation est en bon accord avec les résultats expérimentaux déduits des diagrammes.

En effet d'après ces diagrammes nous avons $\tau_0 = 64\ \mu s$,

$$\tau_1 = 38\ \mu s \quad \text{pour} \quad V_1 = 170\ \text{V},$$
$$\tau_2 = 24\ \mu s \quad \text{pour} \quad V_2 = 250\ \text{V}.$$

Compte tenu de ces résultats expérimentaux la relation donne

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 = 0{,}46 \ \# \ \frac{\tau_2}{\tau_1}\left(\frac{\tau_0 - \tau_1}{\tau_0 - \tau_2}\right) = 0{,}43.$$

Ces résultats expérimentaux sont relatifs à du néon. Nous nous proposons dans une prochaine publication de montrer l'influence de la nature du gaz sur le temps de désionisation.

(1) M. LAPORTE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3145; J. GODART, *Ibid.*, 250, 1960, p. 3299.
(2) H. J. OSKAM, *Microwave investigation.*
(3) *Le Vide*, n° 65, 1957 (rapport C. F. T. H.).
(4) S. C. BROWN et L. J. VARNERIN, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 946.
(5) VON ENGEL, *Ionized gases*, p. 106.

(*Laboratoire de Recherches électroniques, Institut du Radium, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la constitution des deux sortes de centres luminogènes cuivre dans le sulfure de zinc.* Note (*) de Mme **Marguerite Bancie-Grillot** et M. **Edmond Grillot**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans le réseau de ZnS, une lacune soufre, perturbant la répartition des potentiels, peut élever le niveau énergétique d'un ion activateur $Cu^-$ voisin. La transformation réciproque des deux sortes de centres luminogènes cuivre serait due à la réunion ou à la séparation de ces deux défauts de réseau (processus d'équilibre, fonction de la température).

Dans une Note précédente (1), l'un de nous a précisé les modifications des propriétés luminescentes du sulfure de zinc, activé par du cuivre qu'entraîne sa calcination en présence de traces d'oxygène (par exemple $10^{-4}$ g par gramme de ZnS). D'une part, elles facilitent beaucoup la diffusion de cet activateur dans le réseau cristallin, selon des processus probablement analogues à ceux que produit une addition halogénée (2). D'autre part, elles exercent une influence essentielle dans la transformation des centres luminogènes à émission bleue en centres à émission verte.

La constitution de ces deux sortes de centres luminogènes cuivre a fait jusqu'ici l'objet de nombreuses hypothèses. Aucune, cependant, ne parvient à rendre compte de l'ensemble des propriétés de ce luminophore. Le but de cette Note est de tenter d'élucider ce problème.

Le cuivre, activateur du sulfure de zinc, introduit deux niveaux énergétiques distincts dans la bande interdite de ce semi-conducteur. L'expérience montre, en effet, que si le spectre d'émission d'un tel luminophore comporte simultanément les deux bandes bleue et verte, l'élévation de sa température, par exemple de 77 à 300°K, fait varier au profit de la verte le rapport de leurs intensités lumineuses. L'agitation thermique favorise donc un transfert d'énergie vers les centres à émission de plus grande longueur d'onde, comme lorsqu'on y introduit deux activateurs chimiquement différents. D'un autre côté, la spécificité de largeur de chaque bande d'émission (1) semble indiquer des différences d'états vibrationnels du cuivre dans ces deux sortes de centres.

Il n'y a cependant pas de variation de valence de l'ion cuivre. Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température (3), ou de résonance paramagnétique (4) ont prouvé que, dans l'un comme dans l'autre, le cuivre est diamagnétique, donc monovalent. Il n'y a pas non plus changement dans la nature du site. La comparaison des écarts énergétiques, entre la bande de valence et le niveau des centres argent ou cuivre, dans le sulfure de zinc et le sulfure de cadmium (4), (5), appuie solidement l'hypothèse de la position substitutionnelle de l'ion activateur (6). La charge de ce cation ne diffère d'ailleurs probablement que de

très peu de celle effective des nœuds zinc du réseau, dont la liaison avec les ions soufre est de nature partiellement covalente, ce qui rend superflue toute hypothèse de compensation locale de charge.

Certains auteurs envisagent encore que les centres à émission bleue se forment par jumelage de deux cations $Cu^+$, l'un substitutionnel et son voisin interstitiel ([7]). Ce schéma, qui suppose une forte affinité non explicitée entre cations de même charge, repose sur l'hypothèse que ces centres luminogènes ne se manifesteraient que pour des concentrations de cuivre supérieures à un certain seuil (de l'ordre de 1 atome Cu pour $10^4$ Zn). Or cette hypothèse est infirmée par nos expériences (1) : une proportion notable de centres à émission bleue, due sans aucun doute au cuivre, était observée dès les plus faibles teneurs (par exemple $5.10^{-6}$ Cu).

Seule, une modification de l'environnement de l'atome activateur peut donc rendre compte de la différence de constitution de ces deux sortes de centres luminogènes, comme le proposait déjà l'un de nous en 1953 ([8]).

Tout défaut de réseau provoque autour de lui une perturbation de répartition du potentiel qui peut modifier le niveau énergétique correspondant à un ion activateur situé à proximité. Réciproquement, si ce défaut influe sur un centre luminogène [qu'il joue ou non le rôle d'accepteur associé ([9])], l'émission fluorescente sera altérée d'une manière qui le caractérise. Ce n'est pas le cas des ions d'impuretés chlorure ou bromure, dont l'absence dans le réseau ou la substitution de l'un par l'autre n'affectent en rien la position spectrale des deux bandes d'émission.

Ces considérations nous incitent à maintenir, pour un centre à émission bleue, le schéma le plus simple ([8]) : ion cuivre monovalent en position substitutionnelle, entouré de quatre ions soufre. L'influence d'infimes traces d'oxygène pendant la calcination pouvant le transformer en centre à émission verte, l'environnement de l'ion cuivre serait dès lors modifié par le remplacement de l'un de ces ions soufre par l'un des défauts de réseau, dont la concentration croît avec l'oxydation, c'est-à-dire ([1]), soit un ion oxygène ([8]), soit une lacune soufre.

Cette dernière éventualité nous paraît maintenant plus vraisemblable. Se substituant à un ion soufre, l'oxygène introduit une liaison de caractère plus ionique avec les quatre ions zinc voisins, ce qui fait croître la densité de probabilité de présence de l'électron de liaison autour du site qu'il occupe, et, en contrepartie, la fait décroître autour des sites soufre périphériques. Autrement dit, la charge négative plus grande introduite doit abaisser le potentiel au niveau des sites métalliques voisins. Effectivement, l'expérience montre que la bande interdite du sulfure de zinc se rétrécit, lorsqu'il contient de notables proportions d'oxygène ([1]). Le manque d'ion négatif doit produire l'effet inverse. Situé à côté d'un ion cuivre, il tend à relever son niveau énergétique, ce qui est bien conforme à l'expérience. En outre, les résultats de préparation de ZnS (Cu) dans l'hydrogène ([10]),

agent également capable de créer des lacunes soufre, s'accordent aussi avec notre présent schéma : ion $Cu^+$ associé à une lacune soufre.

Ainsi, la transformation d'un centre à émission bleue en centre à émission verte serait liée à la probabilité de rencontre de ces deux défauts, dans leur diffusion dans le réseau. Un échantillon de sulfure de zinc peut contenir beaucoup d'oxyde (jusqu'à 8 %). Mais la concentration des lacunes soufre, limitée par la stabilité de l'édifice, reste nécessairement beaucoup plus faible. La transposition des calculs ([8]) y est donc plus convaincante. En outre, si la diffusion de ces deux défauts est lente (par exemple à 500°C), et si elle ne dure que quelques minutes, la bande bleue doit prédominer; si on la prolonge, l'intensité relative de la verte doit croître. Ces déductions sont vérifiées par l'expérience ([11]). Enfin, dans la post-activation à 500°C d'un sulfure de zinc prétraité à 1 200°C, dans lequel les lacunes soufre sont déjà réparties uniformément, tous les ions cuivre partent de la surface. La formation de centres à émission verte doit donc être plus grande dans la couche sub-superficielle qu'en profondeur, comme nous l'avons observé ([12]).

Un ion cuivre tend à se fixer à côté d'une lacune soufre, si leur association constitue un état de moindre énergie dans le réseau. Mais ils peuvent se séparer sous l'effet d'impulsions thermiques (par exemple ion soufre projeté dans la lacune). Pour des concentrations données de chaque défaut, un équilibre, fonction de la température, est à prévoir entre les deux sortes de centres luminogènes. L'expérience le confirme : l'émission de ZnS (Cu) est modifiée par chauffage à 200-300°C puis refroidissement brusque; il évolue ensuite très lentement à 20°C, jusqu'à retrouver l'état d'équilibre initial ([7]). La faible énergie de transformation trouvée (0,76 eV) est bien compatible avec les diffusions de Schottky prévisibles d'après les schémas des centres luminogènes ici proposées.

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) MARG. BANCIE-GRILLOT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1247.
([2]) MARG. BANCIE-GRILLOT, A. LEVIALDI et E. GRILLOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2914.
([3]) R. BOWERS et N. MELAMED, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1781.
([4]) E. GRILLOT, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 627.
([5]) E. GRILLOT, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 360.
([6]) M. CURIE et D. CURIE, *Cahiers de Physique*, 1955, p. 23.
([7]) N. RIEHL, *Int. Conf. on Luminescence*, New York University, octobre 1961.
([8]) E. GRILLOT, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 515.
([9]) F. E. WILLIAMS et J. S. PRENER, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 667.
([10]) N. RIEHL et H. ORTMANN, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 624.
([11]) N. RIEHL et H. ORTMANN, *Dokl. Akad. Naouk U. R. S. S.*, 66, 1949, p. 841.
([12]) MARG. BANCIE-GRILLOT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1216 et expérience citée par E. GRILLOT, *British J. Appl. Phys.*, 6, 1954, p. S 63.

(*Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Hyperfragments produits par des protons de* 25 GeV *dans les noyaux de l'émulsion ionographique.* Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans l'étude générale des interactions d'un faisceau de protons de 25 GeV, nous avons pu, parmi les hyperfragments trouvés, en analyser 22. Nous donnons leur distribution en énergie, leur distribution angulaire, ainsi que la distribution des charges.

Dans les plaques ionographiques de 600 μ d'épaisseur, et exposées au faisceau de protons de 25 GeV du C. E. R. N., nous avons dépouillé environ 10 cm³ d'émulsion, et parmi les étoiles observées, nous avons trouvé environ 0,03 % avec émission d'hyperfragments. Des événements retenus comme hyperfragments probables, nous avons pu en analyser 22. Pour plusieurs, nous avons trouvé des formes de désintégrations nouvelles. Pour deux hyperfragments ${}^{8}\mathrm{Li}$, nous avons observé le même mode de décomposition, ainsi que pour deux hyperfragments ${}^{9}\mathrm{Be}$. Pour trois hyperfragments, nous n'avons pu déterminer la masse exacte et avons indiqué les différents modes de décomposition possible. Un des 22 hyperfragments est à décomposition mésique, ce qui donne une très faible proportion.

$${}^{5}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + \pi^{-}, \qquad Q = 34{,}2 \pm 0{,}3\ \mathrm{MeV};\quad E_{L} = 3{,}1 \pm 0{,}3\ \mathrm{MeV}$$

$${}^{5}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 153{,}1\ \mathrm{MeV}$$

$${}^{6}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 173{,}4\ \text{»}$$

$$\left\{\begin{matrix} {}^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, & Q = 167{,}6\ \text{»} \\ {}^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, & Q = 167{,}6\ \text{»} \end{matrix}\right.$$

$$\left\{\begin{matrix} {}^{8} \\ {}^{6}_{\Lambda}\mathrm{Li} \end{matrix}\right. \to \left\{\begin{matrix} {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, & Q = 167{,}6\ \text{»} \\ {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, & Q = 175{,}0\ \text{»} \end{matrix}\right.$$

$${}^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 161{,}3\ \text{»}$$

$${}^{7}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 172{,}0\ \text{»}$$

$${}^{8}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 162{,}3\ \text{»}$$

$$\left\{\begin{matrix} {}^{9}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, & Q = 150{,}0\ \text{»} \\ {}^{9}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, & Q = 150{,}0\ \text{»} \end{matrix}\right.$$

$${}^{9}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 165{,}0\ \text{»}$$

$${}^{10}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 148{,}0\ \text{»}$$

$${}^{11}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 140{,}5\ \text{»}$$

$$\left\{\begin{matrix} {}^{11} \\ {}^{12}_{\Lambda}\mathrm{B} \end{matrix}\right. \to \left\{\begin{matrix} {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n, & Q = 140{,}5\ \text{»} \\ {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n, & Q = 135{,}4\ \text{»} \end{matrix}\right.$$

$${}^{13}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 138{,}2\ \text{»}$$

$${}^{13}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 138{,}1\ \text{»}$$

$${}^{15}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 134{,}0\ \text{»}$$

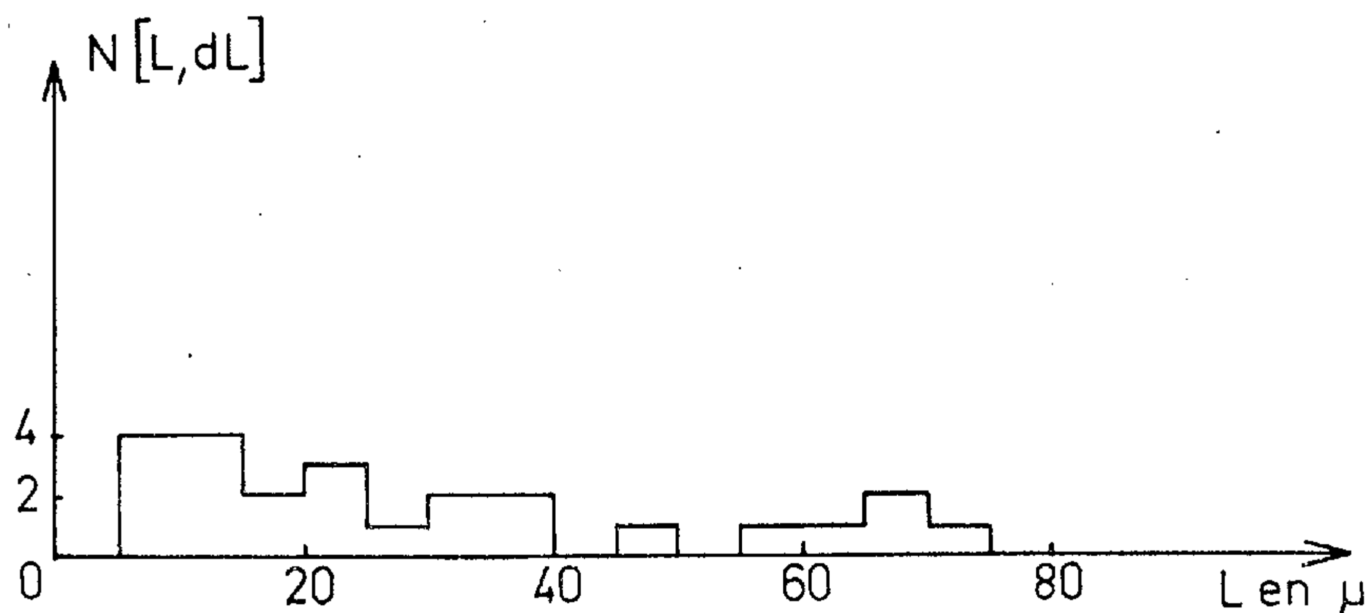
$${}^{15}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n + {}^{3}_{1}\mathrm{H}, \qquad Q = 131{,}2\ \text{»}$$

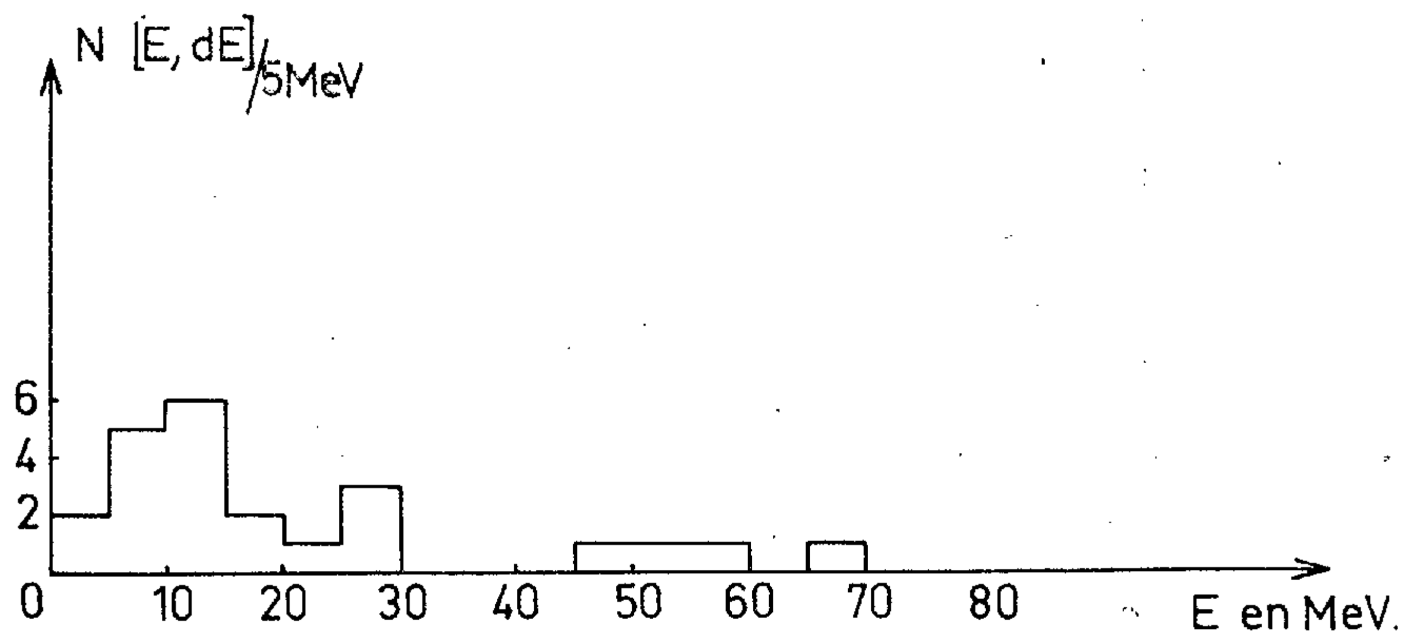
$$\left\{\begin{matrix} {}^{14} \\ {}^{15}_{\Lambda}\mathrm{C} \end{matrix}\right. \to \left\{\begin{matrix} {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n, & Q = 134{,}0\ \text{»} \\ {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n, & Q = 131{,}2\ \text{»} \end{matrix}\right.$$

$${}^{14}_{\Lambda}\mathrm{N} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 150{,}9\ \text{»}$$

$${}^{14}_{\Lambda}\mathrm{N} \to {}^{6}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n, \qquad Q = 132{,}5\ \text{»}$$

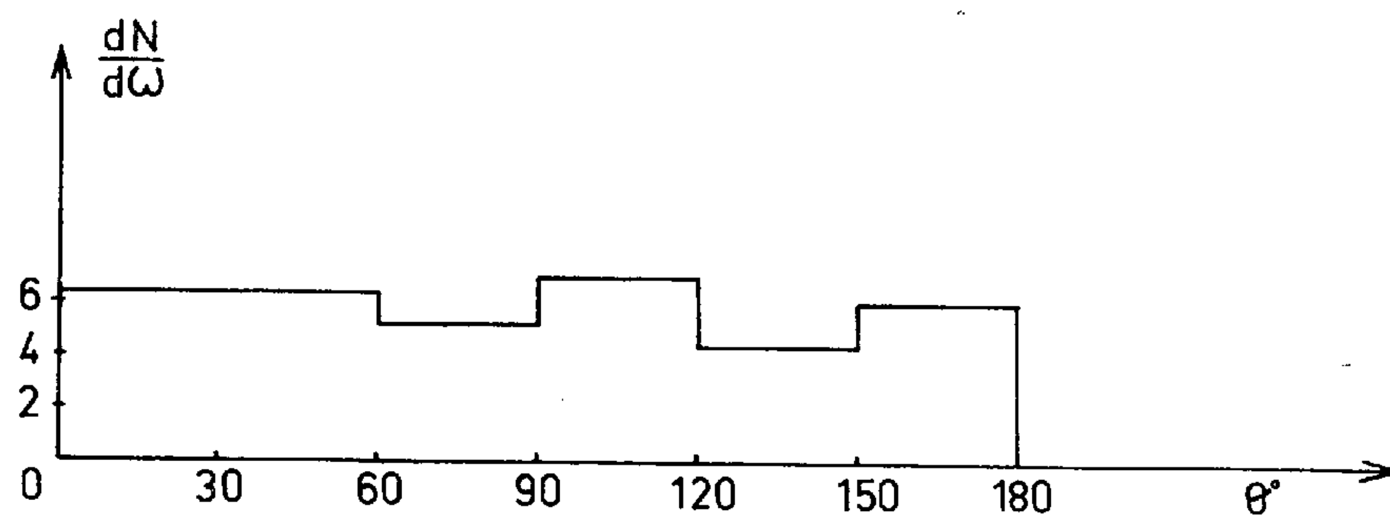
Pour l'hyperfragment $^{5}_{\Lambda}$He à décomposition mésique, nous avons calculé le bilan énergétique et l'énergie de liaison avec une erreur de 0,3 MeV. Pour les hyperfragments à décomposition non mésique, l'erreur sur le bilan varie entre 3 et 5 MeV, tandis que l'énergie de liaison n'a été calculée qu'en vue de vérification.

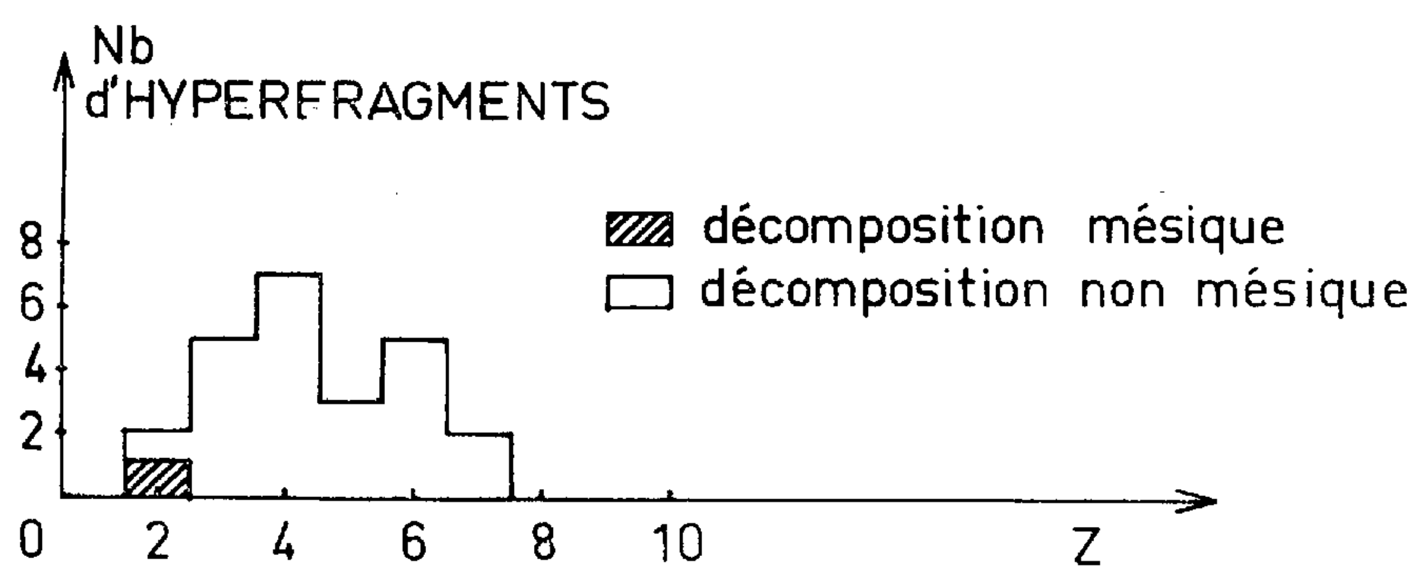



Nous avons identifié les hyperfragments et les particules à charge $Z \geqq 2$ par la mesure des largeurs de traces, ([1]) chaque fois que celles-ci avaient un parcours $R \geqq 30\ \mu$; environ 50 % des hyperfragments ont un parcours supérieur à 30 μ. Les autres particules ont été identifiées par la distribution des lacunes et la dynamique des réactions. Nous donnons également la distribution en longueur, en énergie, en angles et en charges, en ajoutant les résultats de nos hyperfragments antérieurs ([2]).

Nous constatons que la plus grande partie des hyperfragments est à charge $Z = 3$, $Z = 4$ et qu'il n'y en a que très peu à charge $Z \leq 2$.




(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) Appareil de mesure de largeur construit au laboratoire et étalonné par M. Annoni, et en cours de publication.

([2]) G. Baumann et coll., *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1434.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Distribution angulaire des photons diffusés dans l'effet Compton double.* Note (*) de M. **Guy Burdet**, transmise par M. Francis Perrin.

La section efficace de production de deux photons dans l'effet Compton dépend de cinq paramètres et son expression est trop complexe pour qu'il soit possible d'en faire une étude générale. Nous nous sommes bornés à une étude numérique de laquelle il ressort : que ce phénomène est favorisé pour des diffusions symétriques, qu'il présente un effet directionnel très marqué et qu'il prend une importance non négligeable dans le domaine relativiste.

Nous avons établi la section efficace de production de deux photons dans l'effet Compton [1]. Dans son expression interviennent six paramètres qui sont liés par la loi de conservation de l'impulsion-énergie. Il reste donc une fonction de cinq variables dont l'expression analytique est trop complexe pour qu'il soit possible d'en faire une étude générale.

Nous avons vu dans [1] que la courbe représentative de la section efficace en fonction de l'énergie $E_1$ d'un des photons diffusés présente un minimum et deux asymptotes correspondants à l'émission d'un photon dont l'énergie tend vers zéro, excepté dans les cas où le second photon est émis vers l'avant en emportant toute l'énergie et où la section est nulle.

La présence du phénomène de divergence infrarouge et le fait que l'émission d'un photon de faible énergie est un cas limite qui tend à masquer le caractère propre de l'émission de deux photons, nous montrent qu'un paramètre intéressant pour donner l'ordre de grandeur de la section efficace est l'ordonnée du minimum que nous appellerons $s$.

Nous nous proposons d'étudier la variation de $s$ en fonction de l'énergie incidente E et de la distribution angulaire des photons. L'étude complète est encore très compliquée et nous nous bornerons à celle des diffusions symétriques : $\theta_1 = \theta_2$.

1. *Variations de s dans l'espace pour une énergie constante* ($E = 2$). — Soient :

$\theta_{12}$, l'angle entre les photons diffusés;

$\varphi$ l'angle entre le faisceau incident et le plan de diffusion des deux photons;

Nous avons la relation

$$\cos\theta_1 = \cos\theta_2 = \cos\varphi \cos\frac{\theta_{12}}{2}.$$

Nous avons porté en coordonnées polaires (*fig.* 1) $s$ en fonction de $\theta_{12}/2$ pour différentes valeurs de $\varphi$.

Nous remarquons :

— que pour $\theta_1 = \theta_2 = 0$, la section est nulle, ceci correspondrait en effet à la désintégration d'un photon en deux photons;

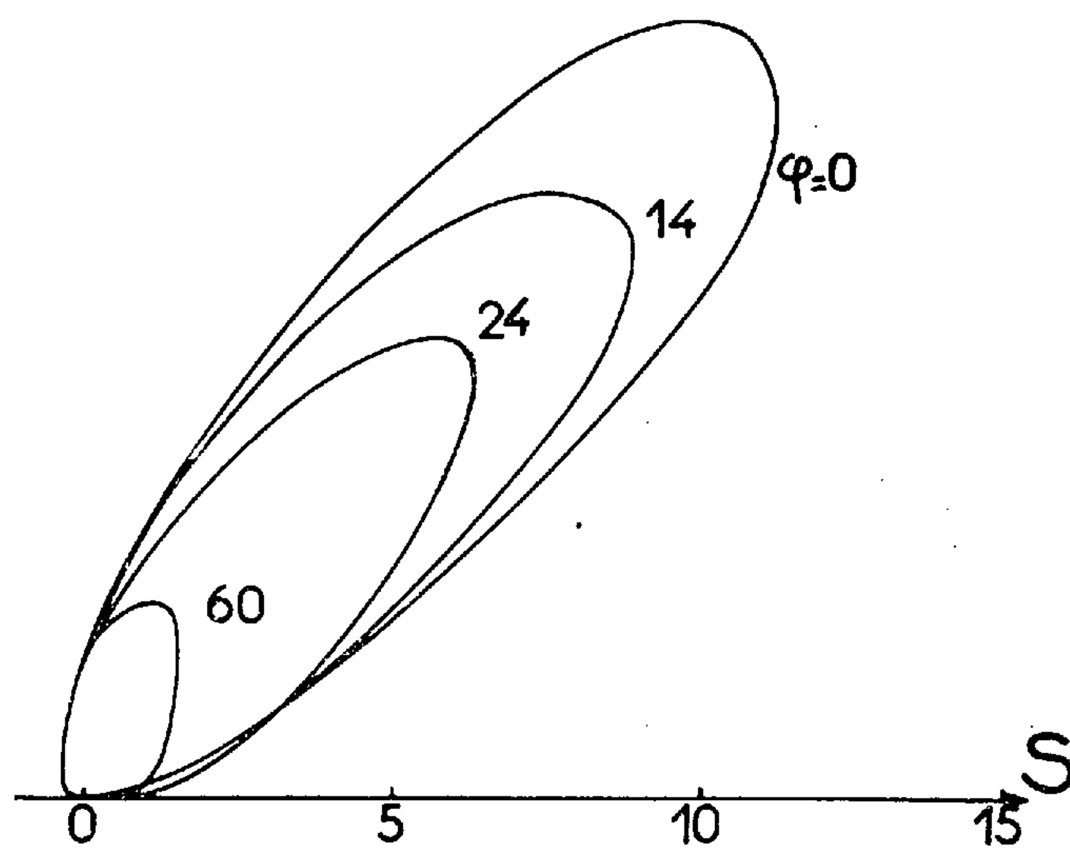



Fig. 1.

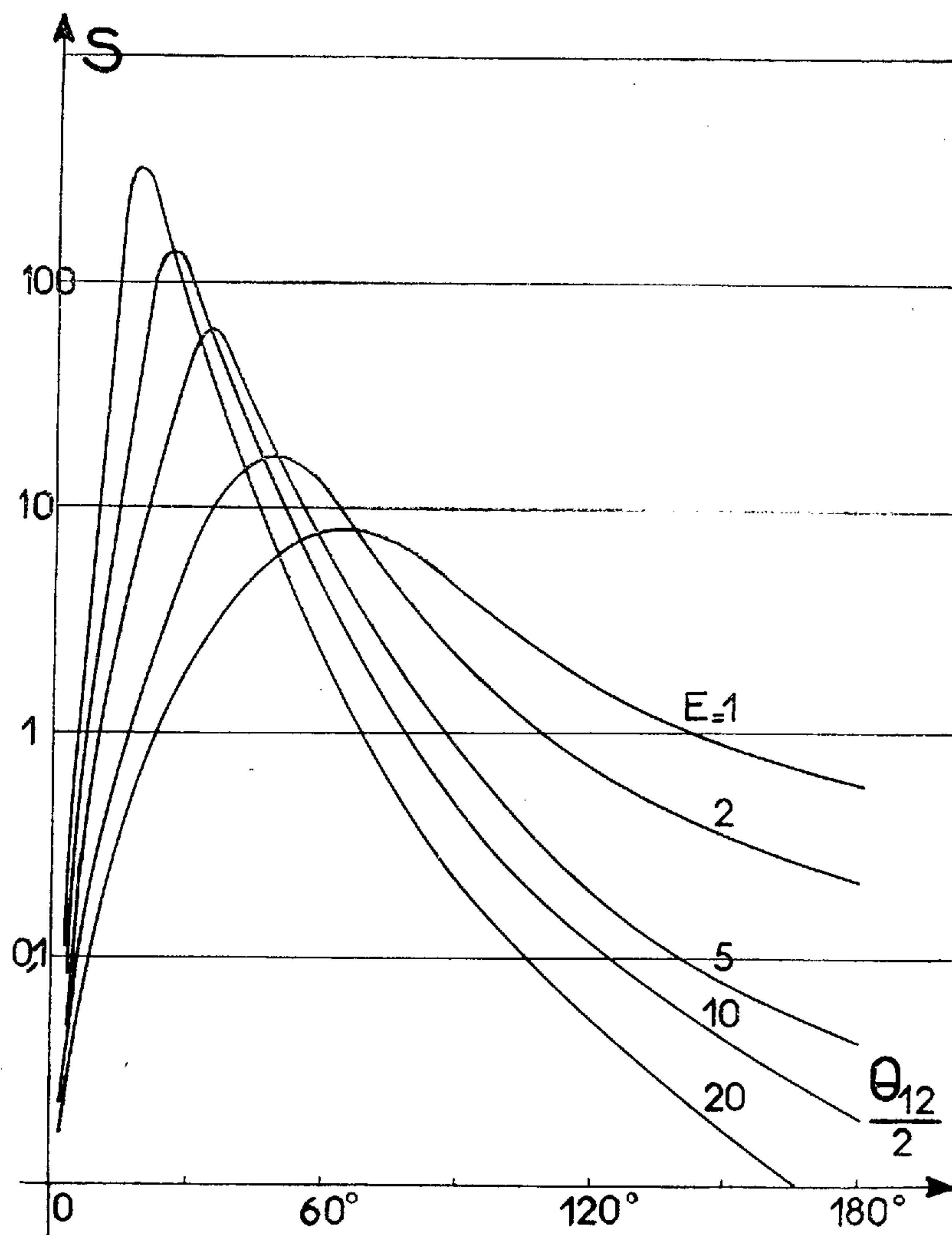



Fig. 2.

— que la section efficace diminue rapidement lorsque $\varphi$ croît, c'est-à-dire lorsqu'on s'écarte de la symétrie par rapport au faisceau incident;

— qu'il existe un effet directionnel assez marqué dans les directions $\theta_{12}/2 = 40$ à $60°$.

2. *Variations de s avec l'énergie des photons incidents.* — En nous limitant à $\varphi = 0$, c'est-à-dire aux cas qui semblent être les plus favorables où les photons sont diffusés symétriquement par rapport à la direction initiale, nous avons porté (*fig.* 2) $s$ en fonction de $\theta_1 = \theta_2 = \theta_{12}/2$ pour différentes valeurs de E et la même quantité (*fig.* 3) en coordonnées polaires qui sont plus descriptives.

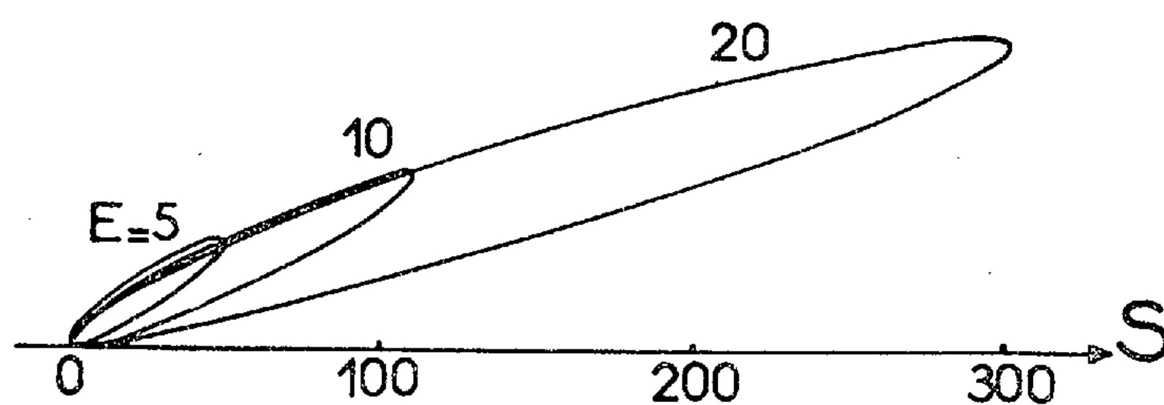



Fig. 3.

Nous constatons :

— que l'effet directionnel est de plus en plus marqué lorsque l'énergie croît;

— qu'il se produit pour des angles de diffusion de plus en plus faibles;

— que la diffusion vers l'arrière devient négligeable. Le caractère relativiste est donc très net.

Il faut noter que le phénomène étudié qui est très faible dans les cas non relativistes, prend une importance non négligeable dans le domaine relativiste. Il est malheureusement très difficile d'en calculer la section efficace totale, ce qui permettrait de la comparer à celle du phénomène de création de paires.

(*) Séance du 19 février 1962.

(¹) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2677.

(*Institut de Physique nucléaire de l'Université de Lyon.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique des noyaux dans le cas où la raie de résonance électronique est inhomogène.* Note (*) de M. **Jean-Loup Motchane**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne les résultats du calcul de la polarisation dynamique nucléaire par « double effet » dans le cas où la raie de résonance électronique a une structure inhomogène.

On donne dans la présente Note les résultats du calcul [1] de la polarisation dynamique $\bar{\sigma}$ obtenue par « double effet », de spins nucléaires $I_z$ en interaction dipolaire avec des spins électroniques $S_z$. $\bar{\sigma}$ est défini par

$$\bar{\sigma} = \frac{I_z - I_0}{I_0},$$

où $I_0$ représente le moment macroscopique nucléaire à l'équilibre thermodynamique.

On appelle $\sigma(\nu'_e - \nu, s)$ la polarisation d'un spin nucléaire en interaction dipolaire statique avec un spin électronique particulier, de fréquence de résonance $\nu'_e$ dans le champ magnétique appliqué $H_0$, $\nu_N$ la fréquence de résonance nucléaire dans le champ $H_0$, $\nu$ la fréquence du champ de radiofréquence appliqué, $s$ le paramètre de saturation électronique relatif à ce champ.

La polarisation nucléaire totale $\bar{\sigma}(\nu, s)$ résultant de l'interaction statique des spins nucléaires avec l'ensemble des spins électroniques est donnée par la formule générale

$$(1) \qquad \bar{\sigma}(\nu, s) = \int_0^{\infty} \sigma(\nu'_e - \nu, s)\, G(\nu'_e, \nu_0)\, d\nu'_e.$$

$G(\nu'_e, \nu_0)$ est la fonction de densité des fréquences de résonance électronique $\nu'_e$. $\nu_0$ est la fréquence pour laquelle $G(\nu'_e, \nu_0)$ est maximal.

On calcule la polarisation dynamique nucléaire dans les deux cas particuliers suivants :

1° *Existence d'une diffusion de la polarisation nucléaire due aux mouvements des noyaux.* — On utilise un modèle moléculaire décrit dans les publications antérieures [2], [3] et l'on calcule la polarisation des noyaux considérés dont seulement $N_p$ se trouvent en interaction dipolaire statique avec les spins électroniques « résonnants », c'est-à-dire avec des spins électroniques dont la fréquence de résonance $\nu'_e$ dans le champ $H_0$ est égale, soit à $\nu \pm \nu_N$, soit à $\nu$.

Dans ces conditions, la polarisation nucléaire totale $\bar{\sigma}(\nu, s)$ en présence de diffusion est donnée par la formule

$$(2) \qquad \bar{\sigma}(\nu, s) \neq -\frac{1}{U'}\frac{\nu_0}{\nu_N}\bar{F}'_1(\nu, s, \tau_p),$$

avec

$$\overline{F}'_1(\nu, s, \tau_p) = \int_0^\infty F'_1(\nu'_e - \nu, s, \tau_p)\, G(\nu'_e, \nu_0)\, d\nu'_e \qquad \text{et} \qquad U' = \frac{N}{N_p}\frac{\tau_p}{T_1},$$

$F'_1(\nu'_e - \nu, s, \tau_p)$ est une fonction dont l'expression en fonction de $\nu'_e - \nu$, $s$ et $\tau_p$ a été donnée ailleurs (¹);

$\tau_p$ est le « temps d'accrochage » pendant lequel les $N_p$ noyaux restent en interaction dipolaire statique avec les spins électroniques;

$T_1$ est le temps de relaxation spin-réseau de l'ensemble des N spins nucléaires.

2° *Absence de diffusion de la polarisation nucléaire.* — On peut montrer que la polarisation totale obtenue $\sigma(\nu, s)$ dans ce cas, s'écrit

$$\bar{\sigma}(\nu, s) \neq -\frac{\nu_0}{\nu_N}\overline{F}_1(\nu, s), \tag{3}$$

où $\overline{F}_1(\nu, s)$ est égale à $\overline{F}'_1(\nu, s, \tau_p)$ lorsque $\tau_p$ tend vers l'infini. La relation (3) se déduit phénoménologiquement de la relation (2) en faisant dans (2) $U' = 1$ et en faisant tendre $\tau_p$ vers l'infini.

3° *Calcul explicite de la polarisation nucléaire.* — Pour calculer effectivement la polarisation dynamique nucléaire il faut se donner une expression explicite de $G(\nu'_e, \nu_0)$ qui représente la courbe d'absorption de résonance électronique.

On supposera que $G(\nu'_e, \nu_0)$ a une forme de Lorentz et l'on posera

$$G(\nu'_e, \nu_0) = \frac{1}{\pi\Delta}\,\frac{1}{1 + \dfrac{(\nu'_e - \nu_0)^2}{\Delta^2}},$$

$\Delta$ est la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe $G(\nu'_e, \nu_0)$. L'expression (3) donne alors lorsque $s \ll (\nu_N/\delta^2)$ et $\nu_N \gg \delta$ :

$$\bar{\sigma}'(\nu, s) = \frac{1}{U'}\,\frac{\nu_0(\nu_0 - \nu)}{\Delta^2}\,\frac{4a''s}{(1 + a''s)^{\frac{1}{2}}\left[L(1 + a''s)^{\frac{1}{2}} + M\right]}, \tag{4}$$

avec

$$L = 4\left[1 + \frac{(\nu_0 - \nu)^2}{\Delta^2}\right] - \left[1 + \frac{(\nu_0 - \nu)^2 - \nu_N^2}{\Delta^2}\right]^2,$$

$$M = \frac{\Delta}{\delta}\left\{\left[1 + \frac{(\nu_0 - \nu)^2 - \nu_N^2}{\Delta^2}\right]^2 + 4\frac{\nu_N^2}{\Delta^2}\right\},$$

$$a'' = \frac{1}{2}\,\frac{\tau_p}{T_{1p} + \tau_p}, \qquad \delta = \frac{1}{2\pi t_2};$$

$t_2$ est le temps de relaxation électronique spin-spin et $T_{1p}$ le temps de relaxation nucléaire spin-réseau des $N_p$ spins précédemment définis. On déduirait aisément de la formule (4) l'expression de la polarisation nucléaire $\bar{\sigma}(\nu, s)$ en l'absence de diffusion.

On a étudié expérimentalement ([1]), ([3]) la variation de la polarisation dynamique des spins de protons en interaction dipolaire statique avec les spins électroniques des charbons, en fonction du paramètre de saturation $s$, pour $\nu = \nu_0 \pm \nu_N$. Ces résultats expérimentaux ainsi que les résultats d'autres auteurs ([5]), ([6]) s'interprètent de manière satisfaisante à l'aide de la formule (4).

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) J.-L. MOTCHANE, *Thèse*, Paris, 1961 (à paraître dans les *Annales de Physique*).

([2]) H. C. TORREY, J. KORRINGA, D. O. SEEVERS et J. UEBERSFELD, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 418.

([3]) J.-L. MOTCHANE et J. UEBERSFELD, *Comptes rendus du IX*e *Colloque Ampère*, 1961.

([4]) M. JACUBOWIEZ, *Thèse*, Paris, 1961.

([5]) M. JACUBOWIEZ, Communication particulière.

([6]) J. J. KREBS, Communication particulière.

(*Faculté des Sciences de Besançon.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance magnétique nucléaire des protons dans la stilbite.* Note (*) de M. **Xavier Paré**, transmise par M. Louis Néel.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons de la stilbite présente deux raies fines identiques dont l'écartement permet de calculer, au quatrième ordre près, la loi de probabilité d'orientation d'une molécule d'eau mobile. Si les termes inconnus sont négligeables, on peut en déduire que l'axe proton-proton des molécules d'eau a tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe [001] du cristal.

La stilbite est un aluminosilicate naturel de la famille des zéolithes, appartenant au système monoclinique avec un plan de clivage parfait (010). Sa formule brute est voisine de Ca $(Al_2Si_7O_{18})$, 7 $H_2O$; mais sa structure est encore imparfaitement connue. Notre échantillon était un monocristal (collection du Muséum d'Histoire naturelle n° 52.531).

Comme dans les autres zéolithes que nous avons étudiées [1], [2], la résonance magnétique nucléaire des protons des molécules d'eau faiblement liées au squelette cristallin donne un spectre de deux raies fines dont l'écartement peut être représenté, aux erreurs d'expérience près (5 %), par une loi de la forme

$$\Delta H = 1{,}7[(1 + 4\cos^2\varphi)\cos^2\alpha + 1 - 4\cos^2\varphi] \quad (\text{Oe}),$$

où $\alpha$ est l'angle du champ magnétique statique $H_0$ avec l'axe [010] du cristal et $\varphi$ l'angle de la projection de $H_0$ sur le plan (010) avec l'axe [001].

A température ordinaire, la largeur des raies est d'origine instrumentale (inhomogénéité du champ magnétique).

Pour rendre compte de la variation de $\Delta H$ nous avons supposé que chaque molécule d'eau se réoriente dans le cristal très rapidement : nous avons alors calculé la moyenne de $(3\cos^2\theta - 1)$ qui intervient dans la formule de Pake [3] :

$$\Delta H = 3\mu r^{-3}(3\cos^2\theta - 1)$$

(où $\theta$ est l'angle de l'axe proton-proton de la molécule d'eau avec $H_0$, $\mu$ le moment magnétique du proton et $r$ la distance des deux protons dans $H_2O$). Nous avons développé la loi de probabilité d'orientation du vecteur proton-proton d'une molécule d'eau à l'intérieur d'un cône d'angle solide $d\Omega$ et d'axe $(\psi, \zeta)$ par rapport au repère sphérique précédent, en harmoniques sphériques :

$$\Pi(\psi, \zeta)\,d\Omega = \frac{1}{4\pi}[1 + \lambda(3\cos^2\psi - 1) + \nu\sin^2\psi\cos 2\zeta + \ldots]\,d\Omega,$$

où $\lambda$ et $\nu$ sont des constantes.

Le calcul donne

$$\Delta H = 3\mu r^{-3}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}(3\cos^2\theta - 1)\,\Pi(\psi, \zeta)\,2\pi\sin\psi\,d\psi\,d\zeta,$$

soit, tous calculs effectués :

$$\Delta H = \frac{3}{5}\pi\mu r^{-3}[(6\lambda + \nu - 2\nu\cos^2\varphi)\cos^2\alpha - 2\lambda - \nu + 2\nu\sin^2\varphi].$$

Le résultat ne dépend pas des termes du développement de $\Pi(\psi, \zeta)$ d'ordre supérieur à 2, puisque le polynome de Legendre $P_2(\cos\theta)$ est orthogonal à toutes les fonctions sphériques d'ordre supérieur à 2. Cette expression coïncide avec la loi expérimentale à condition de donner aux constantes $\lambda$ et $\nu$ les valeurs

$$\lambda = -0,25 \quad \nu = 0,117.$$

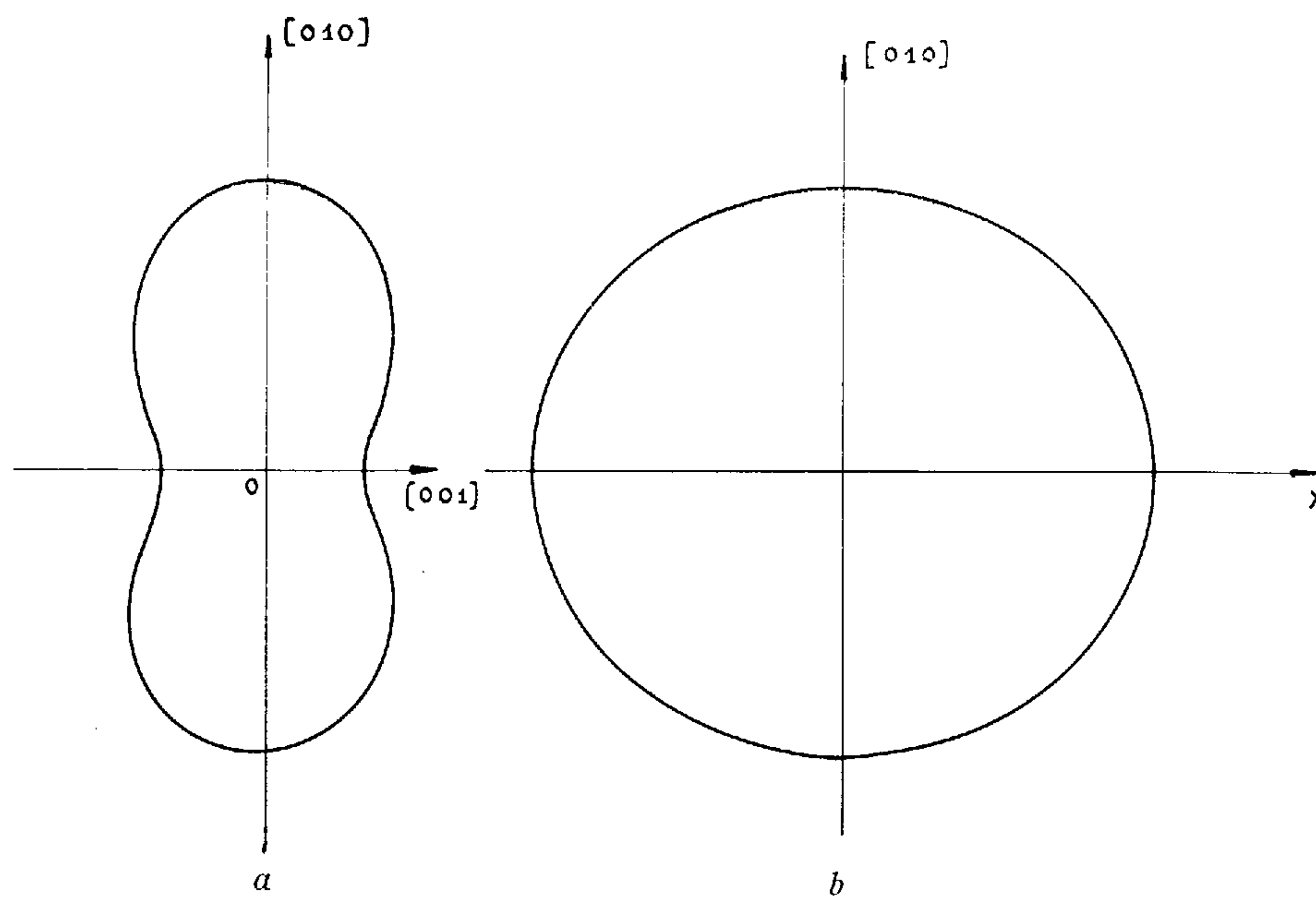



Fig. 1. — Loi de probabilité d'orientation de l'axe proton-proton des molécules d'eau limitée au deuxième ordre.
(a) dans le plan $\zeta = 0$;
(b) dans le plan $\zeta = \pi/2$ (OX est perpendiculaire aux axes [010] et [001]).

Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent l'indicatrice $\Pi(\psi, \zeta)$ en coordonnées polaires dans les plans $\zeta = 0$ et $\zeta = \pi/2$. Remarquons que cette étude nous permet de connaître, non pas la fonction $\Pi(\psi, \zeta)$, mais seulement son développement en harmoniques sphériques limité à l'ordre 2.

Si les termes d'ordre supérieur ou égaux à 4 sont de faible importance, on peut déduire des résultats précédents que les vecteurs proton-proton des molécules d'eau ont tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe [001] du cristal.

(*) Séance du 19 février 1962.
(1) P. Averbuch, P. Ducros et X. Paré, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 322.
(2) P. Ducros, *Thèse d'État* (*Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 85-112).
(3) G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 327.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Laboratoire de Physique Générale, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le comportement des solutions basiques, prises comme anode, dans la décharge autonome luminescente entre une cathode en nickel et une solution électrolytique.* Note (*) de M<sup>me</sup> **Geneviève Darmois** et MM. **Ahmad Banège-Nia** et **Georges Thomas**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans un travail antérieur [1], [2], [3], l'un de nous avait étudié les caractéristiques volt-ampère de la décharge par étincelle cathodique entre une cathode métallique (un disque de nickel) et des solutions de HCl et $SO_4H_2$, de différentes concentrations et à des températures allant de 5 à 50°, prises comme anode liquide.

Dans ce qui suit nous nous sommes servi d'un montage analogue à celui décrit dans [1] mais amélioré (en particulier notre source est une tension redressée, stabilisée en fonction des variations de la charge et du secteur et bien filtrée : l'ondulation résiduelle ne dépasse pas 1/1000e) pour étudier dans les mêmes conditions expérimentales les solutions de KOH et NaOH prises à différentes normalités et à des températures variant de 5 à 45°.

Les particularités de ces décharges aussi bien pour KOH que pour NaOH sont celles que nous avons décrites dans [1] à propos des acides; les considérations concernant l'état de surface de la cathode, le régime et l'amorçage de la décharge restent valables ici.

Nous avons constaté, comme on le verra sur les figures que, d'une part, l'allure des caractéristiques reste en gros la même et semble indépendante de la longueur de l'étincelle sauf pour les minimums des courbes qui deviennent de plus en plus aplatis et glissent vers les forts cour nts au fur et à mesure que la longueur de l'étincelle augmente et cependant, dans le cas des solutions de KOH et de NaOH assez concentrées (N, N/10) la partie ascendante de la caractéristique monte beaucoup moins rapidement que pour les acides (*fig.* 1) et, d'autre part :

*a.* Les caractéristiques des solutions de NaOH à 25° dont les normalités varient de N à N/10 semblent être identiques (*fig.* 1); cette identité est moins bonne pour les solutions correspondantes de KOH (*fig.* 2).

*b.* A normalité égale et à la même température les solutions de KOH et NaOH ont les mêmes caractéristiques; cette concordance est moins bonne pour les solutions concentrées. Nous avions déjà obtenu les résultats *a* et *b* pour $SO_4H_2$ et HCl; mais on remarquera qu'au point de vue qualitatif parfois, mais surtout au point de vue quantitatif, KOH et NaOH se comportent, dans nos expériences, différemment des acides; en particulier, à normalité égale, dans les mêmes conditions expérimentales et pour la même intensité du courant, la tension entre les électrodes dans

le cas des acides étudiés est supérieure de 20 à 25 % à celle de NaOH et KOH.

Nous avons tracé, sur la figure 1, la caractéristique volt-ampère, obtenue

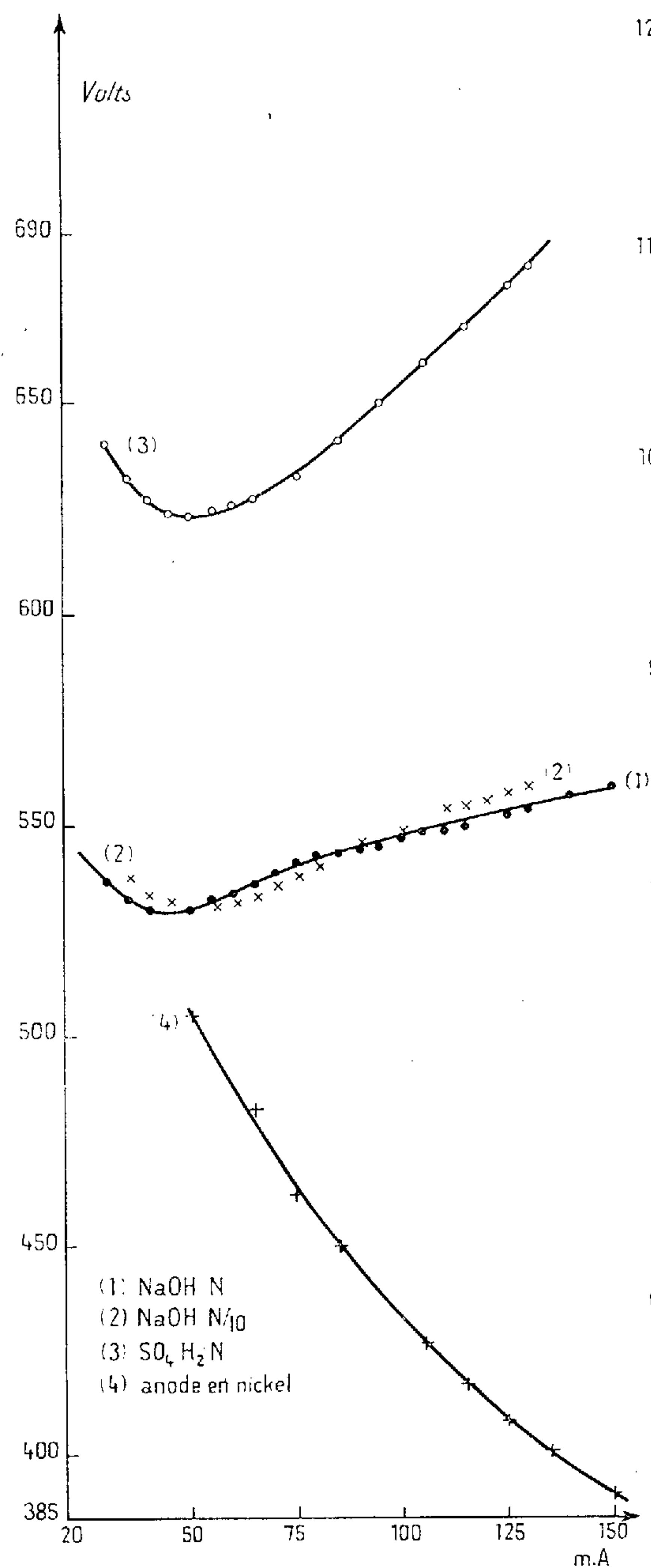



Fig. 1.

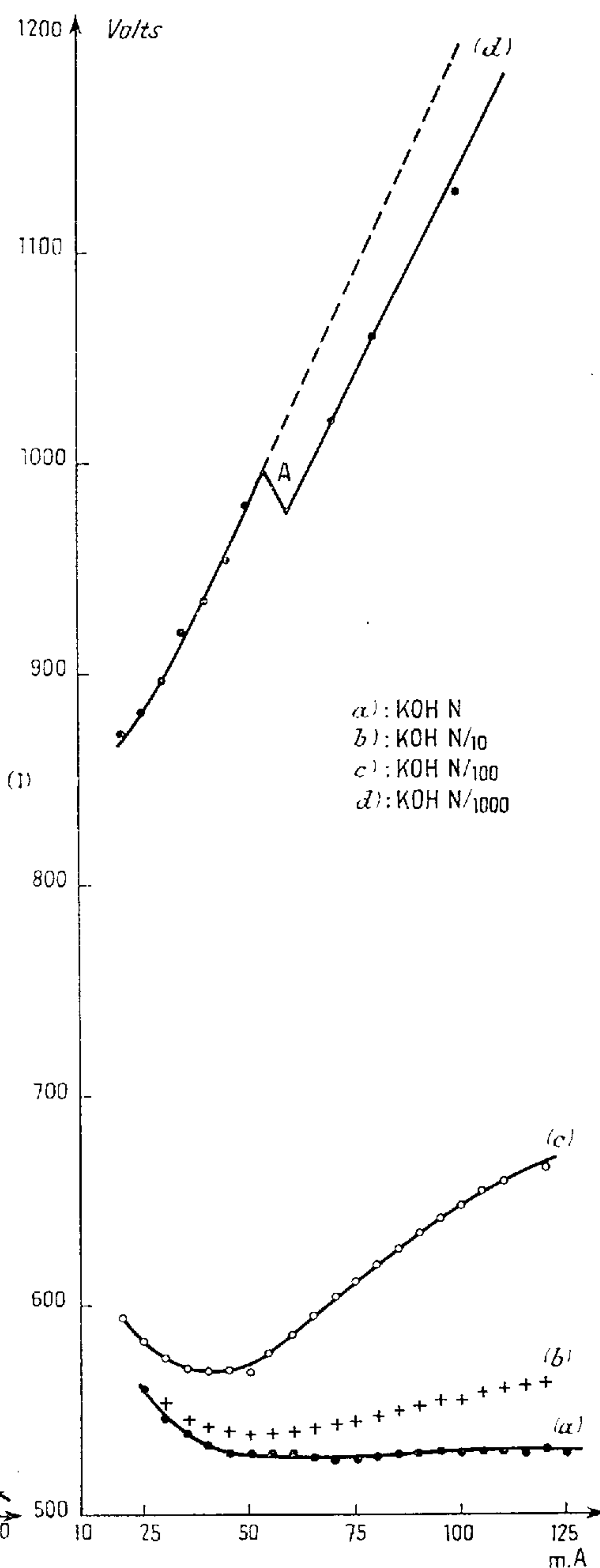



Fig. 2.

par le même dispositif expérimental de la décharge autonome luminescente entre la cathode qui a servi à nos expériences et une anode en nickel, afin de bien mettre en évidence ce qui différencie l'électrolyte d'une anode

métallique et qu'on puisse mieux comparer les différentes caractéristiques entre elles. Le caractère essentiel de la décharge, par étincelle cathodique entre une solution électrolytique et une cathode métallique, est que ses caractéristiques pour toutes les solutions utilisées (tant qu'elles ne sont pas trop concentrées) ont une branche ascendante contrairement à celle de la décharge entre deux électrodes métalliques, qui dans les mêmes limites de l'intensité du courant, est constamment décroissante. Il semble qu'au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente, la branche ascendante tende vers un palier horizontal; on le voit très nettement sur la figure 2 où nous avons tracé les caractéristiques de la décharge où l'anode est constituée par des solutions N, N/10, N/100 et N/1000 de KOH prises à 25° pour une longueur d'étincelle égale à 3 mm; la décharge se fait dans l'air et sous la pression atmosphérique comme dans toutes nos expériences; la tension a été corrigée de la chute ohmique dans la partie de la solution qui ferme le circuit de la décharge pour les solutions diluées N/100, N/1000 pour lesquelles elle n'est pas négligeable. Sur cette même figure on peut voir l'influence de la concentration des solutions de KOH; le point de discontinuité A de la courbe (*d*) correspond à un dédoublement du point d'impact ([2]), pour des solutions de NaOH à la même température et de même normalité, les courbes sont analogues.

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) A. Banège-Nia, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1421.
([2]) A. Banège-Nia, *Comptes rendus*, 246. 1958, p. 601.
([3]) A. Banège-Nia, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 724.
([4]) Denaro-Hickling, *J. Electrochem. Soc. U. S. A.*, 205, n° 5, 1958.

P. S. On trouvera dans ([1]) une bibliographie détaillée des articles traitant le sujet.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Densité de l'étain, du zinc et des alliages étain-zinc à l'état liquide.* Note (*) de MM. **Erich Übelacker** et **Louis-Didier Lucas**, présentée par M. Paul Pascal.

On étudie la variation du volume spécifique en fonction de la température dans le système étain-zinc liquide et l'on remarque les écarts du volume spécifique par rapport à la règle des mélanges.

On détermine le volume spécifique des alliages Sn-Zn, en mesurant la pression juste nécessaire pour détacher une bulle d'argon d'un tube de soufflage placé successivement à deux niveaux bien définis dans l'alliage liquide. Le mode opératoire a été exposé par l'un de nous dans une précédente Note ([1]).

Les figures 1 et 2 rassemblent nos données expérimentales sur les métaux purs, étain et zinc, ainsi que celles d'autres auteurs. Nos résultats sont obtenus en traçant la droite de régression des volumes spécifiques en fonction des températures. Les valeurs numériques, ainsi que l'écart type $\sigma_{\bar{v}}$ de la valeur moyenne $\bar{v}$ et l'écart type de la pente de la droite de régression $\sigma_{dv/dt}$ se résument comme suit :

pour l'étain :

$$v_{Sn} = 0,1435 + 15,6.10^{-6}\,(T°C - 231,8), \quad \text{avec} \quad \sigma_v = 10^{-4} \quad \text{et} \quad \sigma_{\frac{dv}{dt}} = 0.9.10^{-6};$$

pour le zinc :

$$v_{Zn} = 0,1521 + 27.10^{-6}\,(T°C - 419,5), \quad \text{avec} \quad \sigma_v = 10^{-4} \quad \text{et} \quad \sigma_{\frac{dv}{dt}} = 1,7.10^{-6}.$$

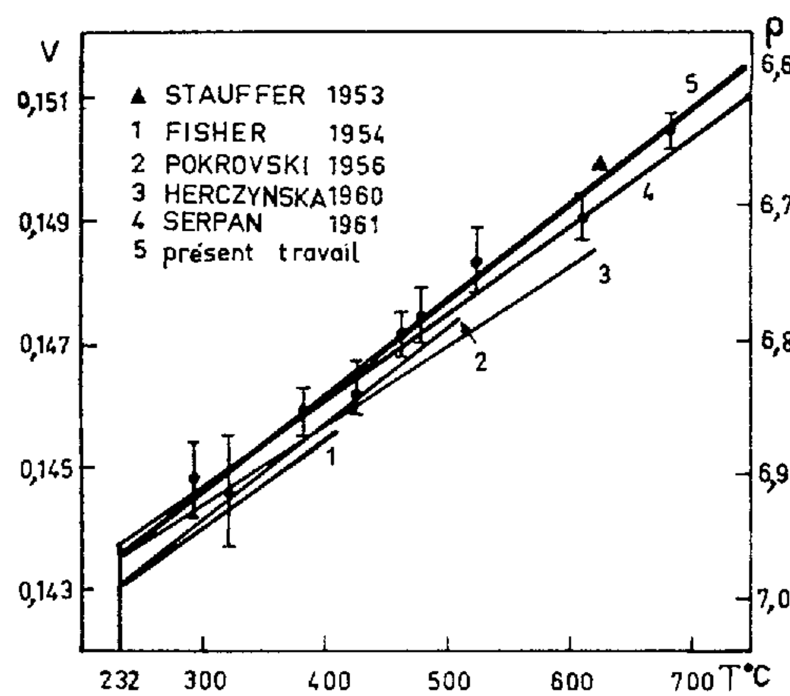



Fig. 1. — Étain.

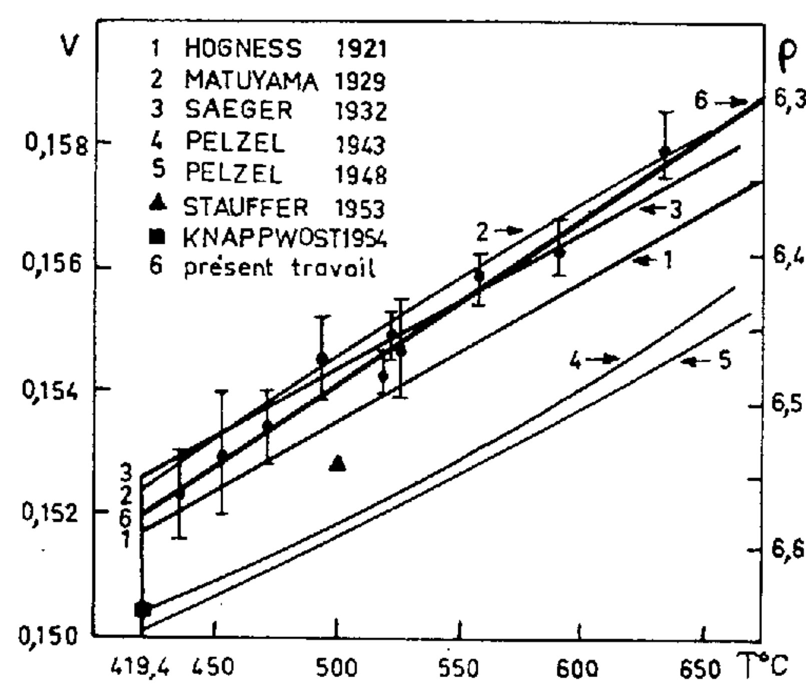



Fig. 2. — Zinc.

On peut tracer la variation des volumes spécifiques en fonction de la température pour le système Sn-Zn avec les résultats inscrits dans le tableau I. La dispersion des mesures ne permet pas de suivre exactement l'évolution de la pente $dv/dt$ de différents alliages allant de l'étain pur au zinc.

TABLEAU I.

| % Zn en poids. | % Zn atom. | $T_f$(°C) (liquidus). | $v$ (liquidus) | $v_{450°}$. | $v_{550°}$. | $10^6.\frac{dv}{dt}$. | $10^6.\sigma_{\frac{dv}{dt}}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 231,8 | 0,1435 | 0,1469 | 0,1484 | 15,6 | 0,9 |
| 13,3 | 21,8 | 229 | 0,1439 | 0,1476 | 0,1493 | 16,7 | 1,2 |
| 23,5 | 35,8 | 291 | 0,1455 | 0,1486 | 0,1505 | 19,5 | 1,4 |
| 35,0 | 49,4 | 326 | 0,1469 | 0,1494 | 0,1513 | 19,4 | 1,7 |
| 45,0 | 59,8 | 346 | 0,1481 | 0,1507 | 0,1532 | 24,9 | 1,6 |
| 54,2 | 68,3 | 358 | 0,1491 | 0,1514 | 0,1538 | 24,5 | 1,6 |
| 63,6 | 76,0 | 367 | 0,1503 | 0,1522 | 0,1546 | 23,7 | 1,7 |
| 70,4 | 81,2 | 374 | 0,1510 | 0,1526 | 0,1546 | 20,5 | 2,8 |
| 80,6 | 88,3 | 386 | 0,1513 | 0,1527 | 0,1550 | 22,3 | 1,6 |
| 100 | 100 | 419,5 | 0,1521 | 0,1529 | 0,1556 | 27,0 | 1,7 |

Les températures de liquidus inscrites dans ce tableau (moyenne de cinq à six mesures) sont obtenues par analyse thermique. On compense la perte de zinc (au maximum 0,5 %) au cours des manipulations, en ajoutant un peu de zinc pur pour obtenir une valeur stable de la température du liquidus (à ± 0,5°C). La composition du mélange étudié est vérifiée en analysant globalement des prélèvements de 2 à 3 g pris à l'état liquide par aspiration dans un tube de silice. La courbe de liquidus obtenue par nous confirme celle d'Oelsen ([2]). La température de l'eutectique est 198,1 ± 0,5°C (moyenne sur 19 déterminations).

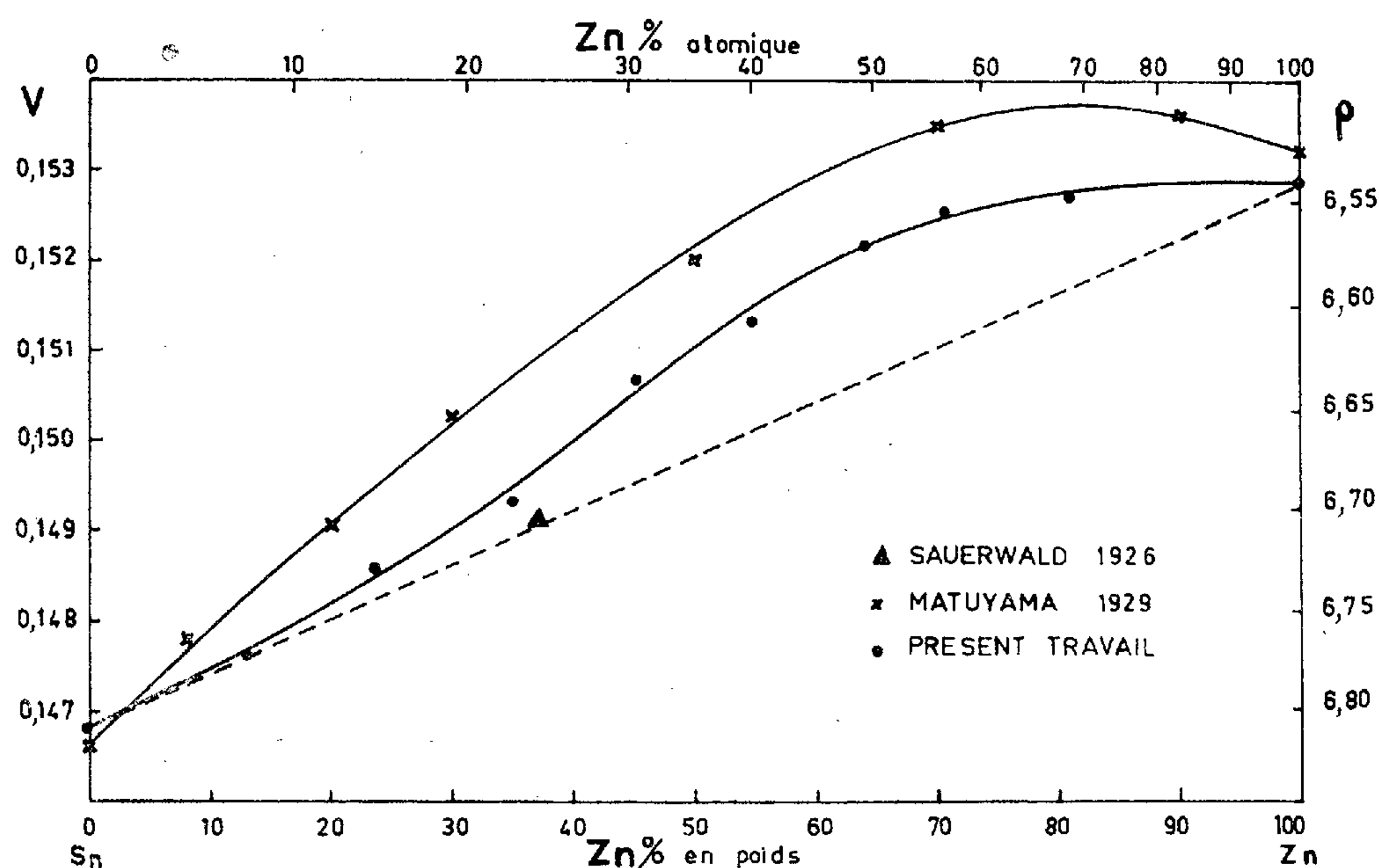



Fig. 3. — Volume spécifique à 450°C.

La figure 3 représente la variation du volume spécifique des alliages en fonction de la teneur en zinc, à 450°C. Ce système ne suit pas la loi d'additivité. L'écart maximal se situe vers 50 % atomique.

Pour l'étain, nos valeurs sont en très bonne concordance avec celles trouvées précédemment, en particulier par Stauffer (3), Fisher (4), Pokrovski (5), Herczynska (6) et Serpan (7). Pour le zinc, en comparant les courbes tracées sur la figure 2, nous voyons qu'il existe deux groupes de résultats. Le premier groupe comprend les mesures d'Hogness (8), de Matuyama (9), de Saeger (10) ainsi que les nôtres. Ces séries sont cohérentes, aussi bien en ce qui concerne les valeurs absolues de densité que les pentes. Le deuxième groupe comprend, outre deux valeurs isolées de Knappwost (11) et de Stauffer (3), deux courbes obtenues successivement par Pelzel (12), (13), en utilisant la méthode de poussée d'Archimède. Mais il nous est difficile de prendre en considération les valeurs obtenues par Pelzel, car celui-ci a publié, pour le cuivre, des valeurs de densité totalement différentes de celles des autres auteurs.

Nos valeurs, pour le système étain-zinc, sont en bon accord avec la valeur isolée de Sauerwald (14) et avec celles obtenues par Matuyama (9) (différence maximale de 0,8 % sur la densité).

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) L. D. LUCAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2236.
(2) W. OELSEN, *Z. Metallk.*, 48, 1957, p. 1.
(3) A. STAUFFER, *Thèse*, Göttingen, décembre 1952.
(4) A. J. FISHER et A. PHILLIPS, *J. Metals*, 6, 1954, p. 1020.
(5) N. L. POKROVSKI et M. SAÏDOV, *Fiz. Metal. i Metallow. Naouk S. S. S. R.*, 2, 1956, p. 546.
(6) E. HERCZYNSKA, *Naturw.*, 47, 1960, p. 200.
(7) C. Z. SERPAN et L. J. WITTENBERG, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 1017.
(8) T. R. HOGNESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1621.
(9) Y. MATUYAMA, *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 18, 1929, p. 19.
(10) F. M. SAEGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 101, 1917, p. 1.
(11) A. KNAPPWOST et H. RESTLE, *Z. Elektroch.*, 58, 1954, p. 112.
(12) E. PELZEL et H. SCHNEIDER, *Z. Metallk.*, 35, 1943, p. 121.
(13) E. PELZEL, *Berg u. hüttenmänn. Monatsh. Montan. Hochschule Leoben*, 93, 1948, p. 248.
(14) F. SAUERWALD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 319.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'une absorption de résonance en ondes centimétriques sur la caséine.* Note (*) de M. **Bernard Deviot**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude diélectrique de la caséine a été entreprise en hyperfréquences dans l'espoir d'éclaircir le problème du mode de fixation de l'eau sur les protéines, mais l'expérience nous a révélé des faits peu ordinaires.

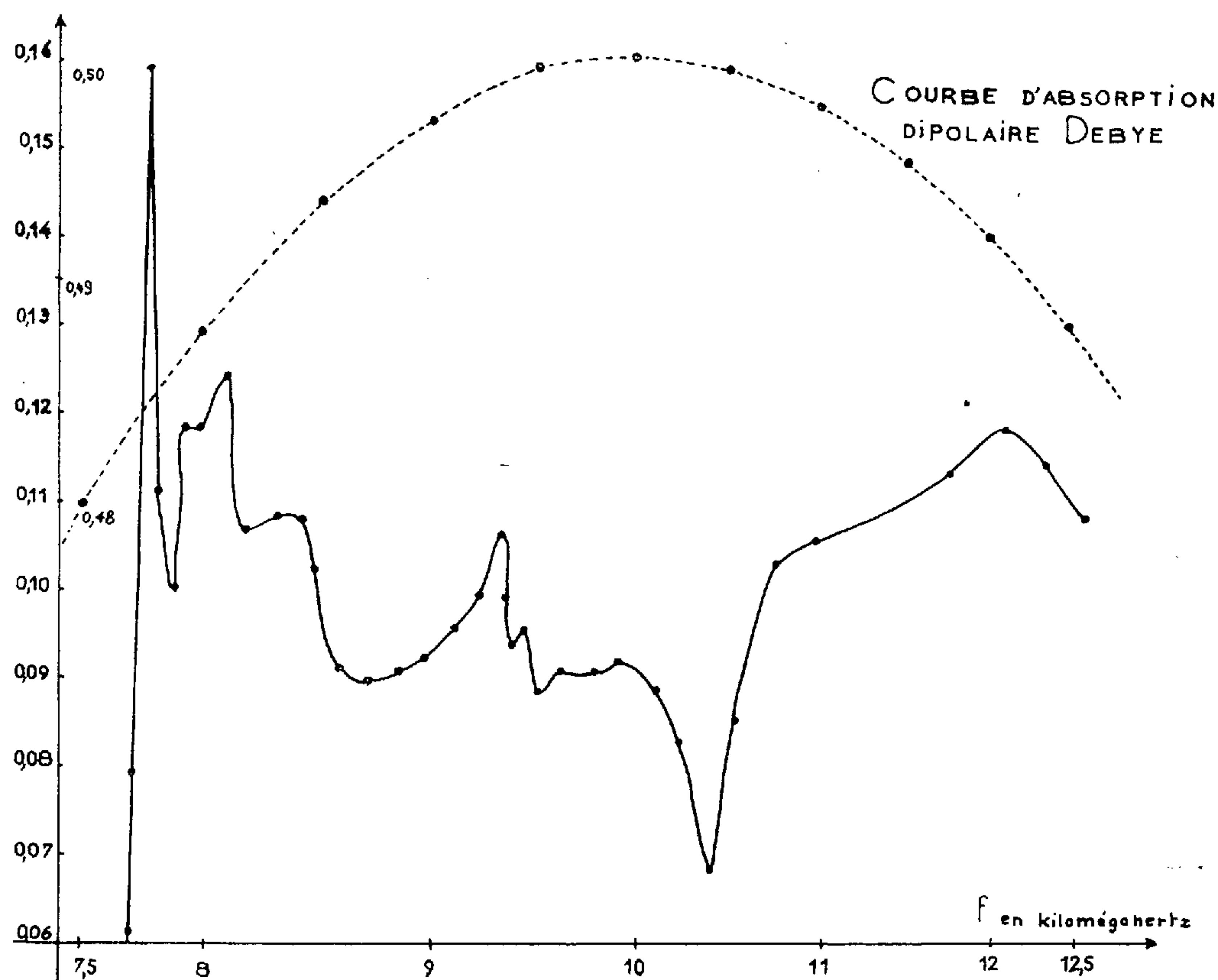
La matière première est de la caséine de Hammarsten, en grains assez petits. Nous formons un pain de caséine directement dans le guide d'ondes où la mesure est faite. Chauffée à 150°C, sous un vide de $10^{-6}$ mm Hg et jusqu'à ce qu'on n'observe plus aucune perte de poids, la caséine perd 22 % de son poids sec. Nous avons vérifié que cette perte de poids était entièrement due au départ d'eau. Par contre, la déshydratation à 25°C préserve l'eau de constitution qui représente environ 9 % du poids de la caséine sèche. La différence représente l'eau adsorbée sur la caséine et il suffit d'abaisser la pression pour l'extraire complètement.

Les premières mesures ont été effectuées sur la caséine non déshydratée, dans un domaine de fréquences allant de 7 500 à 12 600 MHz. Les résultats concernant les pertes diélectriques sont consignés sur la figure 1. Le schéma révèle quatre maximums très nets, respectivement pour les fréquences de 7 767, 8 085, 9 322 et 12 094 MHz. On peut noter immédiatement le caractère très aigu de ces maximums.

L'idée première est d'attribuer ce phénomène à une absorption dipolaire Debye, très fréquente dans cette région du spectre électromagnétique. En effet, le temps de relaxation de l'eau situe la bande d'absorption aux environs de 1,25 cm, tandis que celle de la glace est observée en radiofréquences. Il était donc normal de penser à une distribution de temps de relaxation intermédiaire entre celui de l'eau libre et celui de la glace. Cette distribution aurait permis de se faire une idée sur le caractère plus ou moins lié de l'eau sur les protéines. En fait, les maximums sont beaucoup trop aigus pour que le phénomène puisse être attribué à une absorption du type Debye. A cet effet, nous avons tracé sur le même graphique et à la même échelle, la courbe d'absorption pour un temps de relaxation unique : $T = 1.59.10^{-9}$ s ($f = 10^{10}$ Hz ou $\lambda = 3$ cm), et nous constatons que les variations de $\varepsilon''$ sont beaucoup plus rapides que celles qui seraient observées dans ce cas et *a fortiori* avec une distribution de temps de relaxation.

Cette hypothèse doit donc être rejetée et plus vraisemblablement le phénomène est dû à des résonances qu'il est peu habituel d'observer dans cette gamme de fréquences. L'étude des propriétés diélectriques de la caséine devient ainsi un exemple de spectroscopie centimétrique. Les tran-

sitions seraient dues aux liaisons hydrogène abondantes dans la caséine. Ces liaisons peuvent être localisées, soit sur les groupements fonctionnels des acides aminés, soit entre ces groupements et les molécules d'eau adsorbée ou de constitution. Pour préciser et justifier ces hypothèses, nous nous




Spectre de la Caséine

proposons de suivre l'évolution du spectre au cours de la déshydratation et d'examiner l'influence de la température. Ensuite, compte tenu du caractère amphotère des acides aminés et des protéines, nous étudierons le comportement de la caséine lors de l'adsorption de corps acides et basiques. Ces diverses expériences doivent permettre de définir quantitativement le phénomène observé que nous nous contentons de mentionner ici.

(*) Séance du 19 février 1962.

(*Laboratoire de Chimie théorique,*
*Faculté des Sciences,*
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Utilisation d'un mélange d'halogénures fondus comme électrolyte dans une pile à combustible fonctionnant à haute température.* Note (*) de MM. **René Barde**, **René Buvet** et **Jacques Dubois**, présentée par M. Georges Champetier.

Le tracé de courbes intensité-potentiel en milieu de chlorures fondus a permis l'étude du comportement électrochimique de quelques comburants et combustibles afin d'étudier la réalisation d'une pile à combustible fonctionnant à haute température et utilisant un mélange d'halogénures fondus comme électrolyte.

Les piles à combustible fonctionnant à haute température utilisent le plus souvent un électrolyte constitué par un mélange de carbonates alcalins fondu imprégné ou non dans une matrice poreuse réfractaire ([1]). De récentes études sur les milieux d'halogénures fondus et, en particulier, sur l'eutectique LiCl-KCl ([2]), ([3]) ont mis en évidence des propriétés électrochimiques de ceux-ci qui peuvent faire envisager leur emploi comme électrolyte dans des piles à combustible.

Les caractéristiques de fonctionnement d'une pile à combustible peuvent être déduites des courbes intensité-potentiel du combustible et du comburant dans l'électrolyte utilisé. Nous avons étudié qualitativement le comportement électrochimique de comburants et combustibles éventuels en traçant leurs courbes intensité-potentiel en milieu d'halogénures fondus. Aux températures envisagées la plupart de ces comburants et combustibles sont gazeux et insolubles dans l'électrolyte. Le tracé de courbes intensité-potentiel ne pouvant être obtenu sur électrode immergée conventionnelle, nous avons travaillé sur électrode émergente selon une technique utilisée antérieurement en milieu aqueux ([4]).

L'électrolyte employé était un mélange eutectique de LiCl et KCl, fondu sous atmosphère inerte sans précaution spéciale pour éliminer l'humidité ([2]). L'introduction d'une quantité connue de potasse fixait le $p(O^{2-})$ du bain à 2,5. L'électrode indicatrice était une mince plaque d'or en forme de triangle équilatéral de 1 cm de côté, suspendue par un sommet. La contre-électrode constituée par un tube de verre pyrex renfermant quelques millilitres d'eutectique fondu dans lequel plongeait un fil d'or, possédait une résistance de l'ordre de 1 000 Ω. L'électrode de référence était constituée par un fil de platine plongeant dans un tube de verre pyrex renfermant un volume d'eutectique à concentration connue en ions $Pt^{2+}$.

A l'aide d'un potentiostat nous avons fait subir au potentiel de l'électrode indicatrice des variations discontinues par échelons de 50 mV. Les intensités ont été lues en régime stationnaire 2 mn après la fixation du potentiel. Les courbes intensité-potentiel ont été tracées pour des températures d'électrolyte voisines de 500°C. Le domaine d'électroactivité de l'élec-

trolyte s'étend dans ces conditions de — 1,4 V correspondant à la réduction de $OH^-$ à o V environ.

Les courbes polarographiques de réduction d'oxygène pur et d'air ont été tracées sous atmosphère de ces gaz. Elles présentent la même allure, voisine de celles des vagues obtenues lors de la réduction de composés en

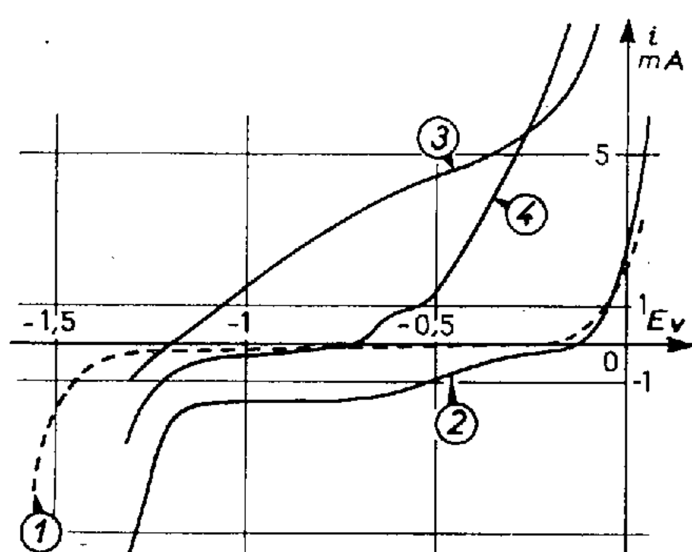



Fig. 1.

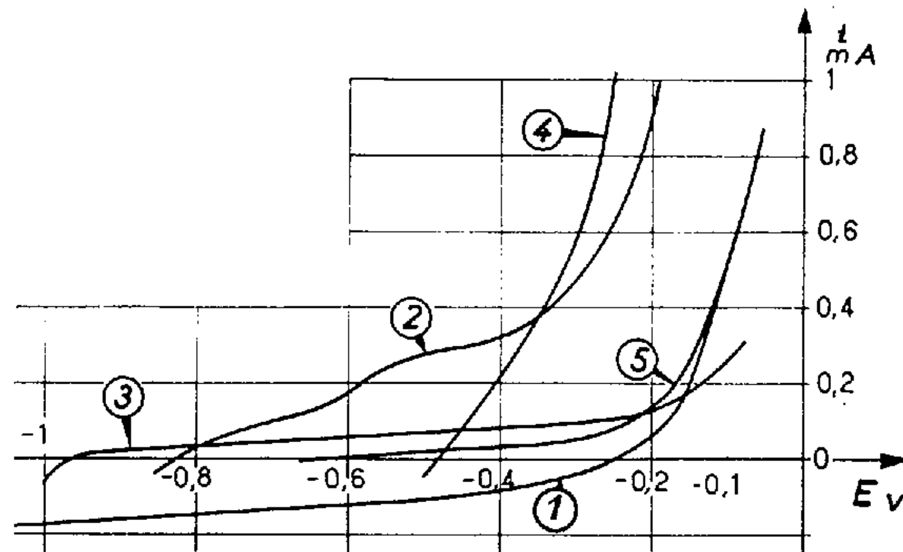



Fig. 2.

Fig. 1. — Réduction d'oxygène et oxydation d'hydrogène et de carbone.

Courbes intensité-potentiel : du support électrolytique en atmosphère inerte (1), de réduction d'oxygène (1 atm) (2), d'oxydation d'hydrogène (1 atm) (3), d'oxydation de l'électrode indicatrice de carbone (4).

Fig. 2. — Oxydation de combustibles carbonés.

Courbes intensité-potentiel : du support électrolytique seul (1), de CO (1 atm) (2), de vapeurs d'éther de pétrole entraînées par gaz inerte (3), de butane (1 atm) (4), de vapeurs d'hexane entraînées par gaz inerte (5).

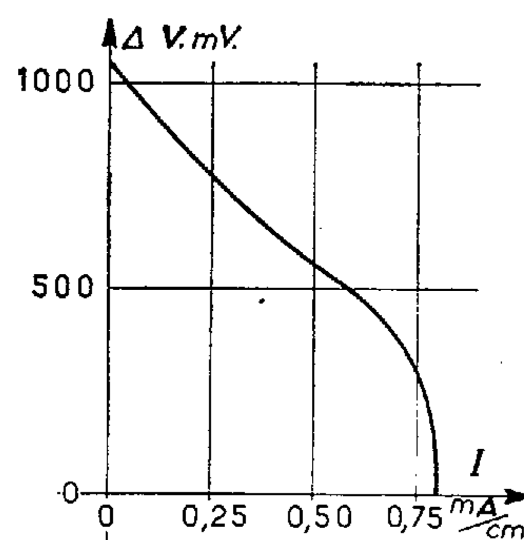



Fig. 3. — Caractéristique de charge d'une pile hydrogène-oxygène élémentaire en milieu LiCl-KCl fondus à 500°C.

V, tension aux bornes; I, intensité de courant par centimètre de ligne de contact triple.

solution. L'intensité correspondant au palier est difficilement reproductible; le palier observé pour l'oxygène a une amplitude moyenne environ double de celui obtenu pour l'air. Dans les deux cas, le processus de réduction à l'électrode apparaît comme une réaction de ligne triple au contact des trois phases : combustible gazeux, électrode solide et électrolyte liquide; nous avons en effet constaté en modifiant l'enfoncement de l'électrode

dans le bain fondu que l'intensité du courant augmentait avec la longueur de la ligne triple et non avec la surface d'électrode immergée dans l'électrolyte. Le potentiel à courant nul est identique pour l'air et l'oxygène et voisin de — 0,15 V.

L'hydrogène, l'oxyde de carbone, une fraction d'éther de pétrole, le butane industriel, l'hexane et le carbone ont été étudiés comme combustibles. Les courbes relatives à $H_2$, CO et $C_4H_{10}$ ont été tracées sous une atmosphère de ces gaz. L'hexane, etl'éther de pétrole étaient entraînés sous forme de vapeur par barbotage d'un gaz inerte dans le liquide légèrement chauffé. Un barreau de graphite de 5 mm de diamètre a été substitué à l'électrode indicatrice d'or pour l'étude du carbone.

Les courbes obtenues ont été rassemblées sur les figures 1 et 2. On constate que les potentiels à courant nul obtenus pour le carbone, le butane et l'hexane ne sont pas, comparés à celui de l'oxygène, compatibles avec les données correspondant à l'équilibre thermodynamique de combustion; une cinétique lente doit donc intervenir. Par contre, pour $H_2$ et CO, la différence de potentiel à courant nul mesurée sur les courbes est voisine de ce que le calcul thermodynamique laisse prévoir. Les courants d'oxydation sont faibles, sauf dans le cas de l'hydrogène; il est possible de les augmenter en élevant la température du bain fondu.

La composition des courbes intensité-potentiel de l'hydrogène et de l'oxygène montre qu'une pile hydrogène-oxygène, dans les conditions du tracé de ces courbes possède la caractéristique de charge décrite par la figure 3.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) H. H. CHAMBERS et A. D. S. TANTRAM, Brevets français 1.193.714, 4 mai 1959; D. L. DOUGLAS, *in* YOUNG, *Fuel Cells*, Rheinhold, New-York, 1960; G. H. J. BROERS, *High Temperature Galvanic Cells, Thèse*, Amsterdam, 1958; E. GORIN, U. S. Patent 2.914.596, 24 novembre 1959.

(2) H. A. LAITINEN et CH. LIU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1015-1020.

(3) G. DELARUE, *Thèse*, Université de Paris, 1960.

(4) PALOUS-PERSSON, *Thèse*, E. T. S. L., Paris, 1961.

*(Direction des Études et Recherches d'Électricité de France, Centre d'Essais de Fontenay, Clamart, Seine.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'anisotropie mécanique des tôles de zirconium.* Note (*) de MM. **Henri Demars** et **Pierre Lehr**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des mesures de propriétés mécaniques effectuées sur des tôles de zirconium ([1]) tant à l'état écroui (laminage à froid : $\tau = 80\%$) qu'à l'état recristallisé (recuit 1 h à 800°C) nous ont montré que celles-ci présentaient une certaine anisotropie (*voir* tableau ci-dessous). Cette anisotropie est la conséquence des orientations préférentielles provoquées par le laminage unidirectionnel ou développées au cours du recuit, orientations qu'une étude antérieure nous a permis de définir ([2]).

| | $R_{(kg/mm^2)}$. | | $E_{(kg/mm^2)}$. | | As (%). | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| État. | DL. | DT. | DL. | DT. | DL. | DT. |
| Laminé ............. | 90 | 94 | 48 | 40 | 5,5 | 2 |
| Recristallisé ......... | 23 | 21 | 8 | 13 | 30 | 18 |

Afin d'analyser plus particulièrement l'anisotropie mécanique à l'état recuit, nous avons prélevé dans des tôles laminées et recuites (laminage $\tau = 80\%$, recuit de 1 h à 800°C) (diamètre moyen des grains : 40 $\mu$) des éprouvettes de traction ($30 \times 4 \times 0{,}2$ mm) parallèlement au plan de laminage et dont les axes étaient inclinés sur la direction de laminage d'un angle variable $\alpha$. Les caractéristiques mécaniques ainsi déterminées ([3]) ont été reportées sur la figure 1, en fonction de ce même angle $\alpha$. On constate une anisotropie particulièrement marquée pour l'allongement qui décroît très rapidement lorsqu'on s'éloigne de la direction de laminage. Simultanément la limite élastique vraie et la charge à la rupture présentent des variations beaucoup moins accusées.

Nous donnons ci-dessous l'interprétation quantitative de la loi de variation observée sur la limite élastique. Elle repose sur les bases suivantes :

1. La déformation par traction s'effectue uniquement par « glissement » comme nous avons pu le vérifier par micrographie. Les glissements observés ont d'ailleurs été identifiés comme appartenant aux trois systèmes identiques du type $\{10\bar{1}0\}$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

2. Nous admettons en outre que tous les cristaux des éprouvettes possèdent l'orientation idéale de la texture de recristallisation : (0001) à $\pm 32°$ de PL, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ //DL ([2]).

3. Notre interprétation repose enfin sur la loi de Schmid, c'est-à-dire sur l'existence d'une contrainte critique de cisaillement $\sigma$ qu'on peut associer à chaque système de glissement. La déformation plastique de l'éprouvette ne peut donc débuter que lorsque la contrainte appliquée à celle-ci devient égale à

$$E = \frac{\sigma}{\cos\varphi \cos\lambda} \qquad (1)$$

([4]),

E représente ainsi la limite élastique vraie dont les valeurs sont reportées sur la figure 1.

Si la loi de Schmid se trouve vérifiée dans le cas des éprouvettes polycristallines étudiées, nous devons obtenir pour $\sigma$ une valeur définie et indépendante de la direction de prélèvement des éprouvettes. Étant donné que nous connaissons la texture du métal recuit, par suite les orientations des trois systèmes de glissement vis-à-vis de la direction de traction, donc les valeurs de $\varphi$ et de $\lambda$ correspondant aux différentes valeurs de $\alpha$, il nous est possible de déterminer la contrainte critique de cisaillement $\sigma$, d'après la formule (1). Les valeurs ainsi obtenues sont très peu dispersées autour de la valeur moyenne :

$$\sigma = 3,3 \pm 0,2 \text{ kg/mm}^2.$$

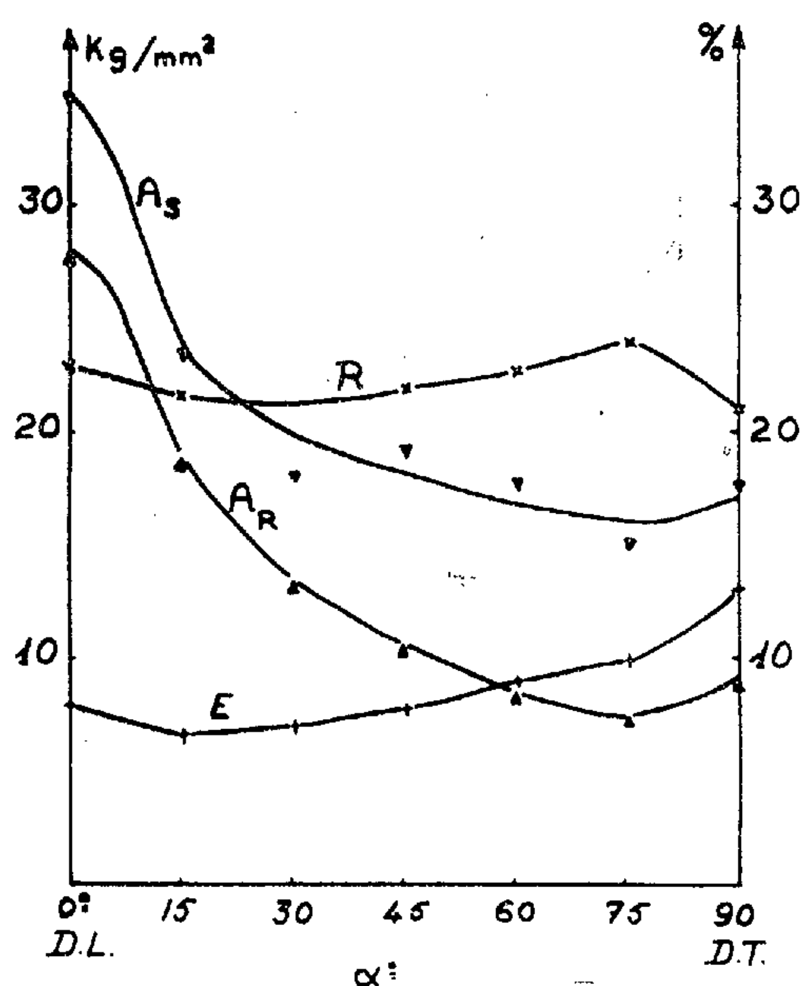



Fig. 1.

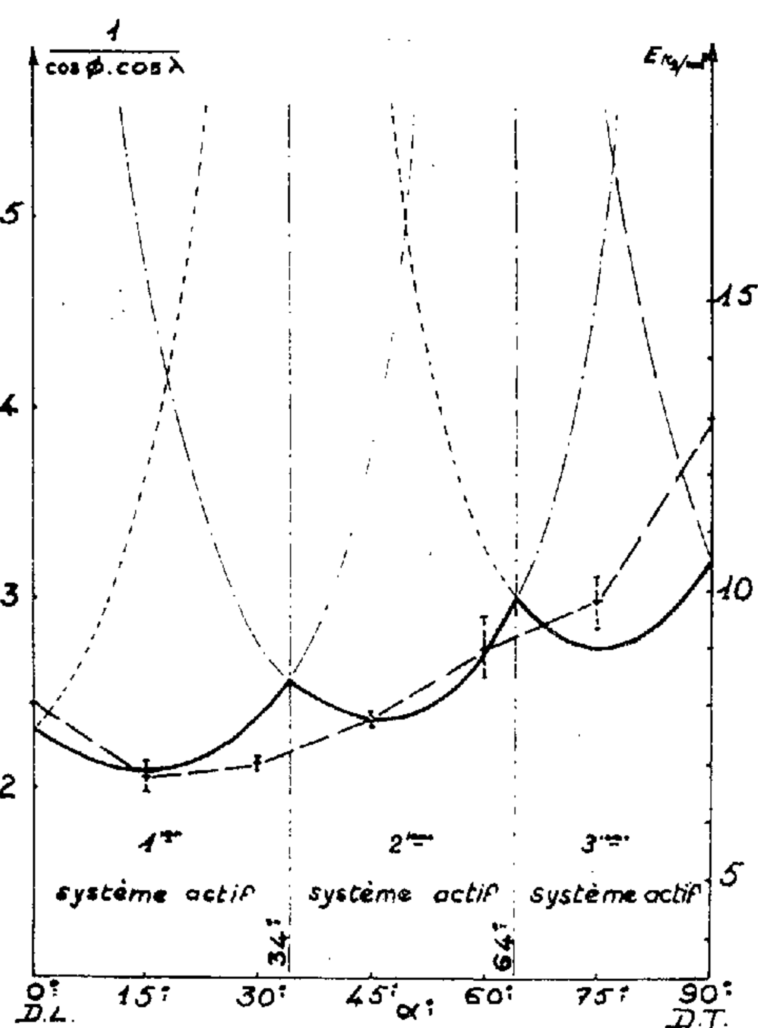



Fig. 2.

De plus, la formule (1) montre que la limite élastique E doit varier en fonction de $\alpha$, comme l'inverse du produit « cos $\varphi$ cos $\lambda$ ». La variation de cette quantité en fonction de $\alpha$, obtenue par le calcul, est donnée sur la figure 2 (ordonnées à gauche). En outre la connaissance de $\sigma$, déterminée ci-dessus, permet de tracer la courbe théorique de variation $E = f(\alpha)$. Les trois courbes représentées correspondent aux trois systèmes de glissement équivalents. Le système de glissement actif étant celui nécessitant la contrainte la plus faible, soit E minimal, la limite élastique doit donc suivre la loi de variation représentée par les trois arcs de courbe inférieurs. Les valeurs expérimentales de E ont été reportées sur ce même graphique : On constate un accord satisfaisant entre le calcul et l'expérience. On ne

peut s'attendre à une concordance rigoureuse du fait de la dispersion que présente la texture et dont nous avons fait abstraction dans le calcul. L'étude théorique montre que l'anisotropie de la limite élastique, dans le cas des tôles laminées recuites, est relativement peu importante du fait de l'existence des trois systèmes de glissement. Cette anisotropie dépend essentiellement de l'inclinaison du plan (0001) sur le plan de laminage.

Il est difficile de donner des interprétations quantitatives des lois de variation de la charge à la rupture et de l'allongement. On peut, cependant, en donner une explication qualitative en se basant sur des considérations cristallographiques de la déformation par glissement, mode de déformation effectif de nos éprouvettes en traction. Pour les trois systèmes de glissement équivalents du zirconium, les trois directions de glissement sont coplanaires : elles sont situées dans le plan de base (0001). En conséquence, tout effort de traction appliqué perpendiculairement au plan de base ne peut être relâché par glissement. En outre, on sait que tout glissement s'accompagne d'une rotation du réseau ([5]), qui, dans le cas du glissement simple, tend à rapprocher la direction de glissement de l'axe de traction. Cette rotation a également pour conséquence d'amener le plan de base parallèle à la direction de traction. Cette rotation du plan de base ne peut s'effectuer par les modes de glissement cités. Elle nécessite la mise en jeu de modes de déformation supplémentaires tels que vraisemblablement « pliage » ou « glissement rotationnel » ([6]). L'intervention de ces autres modes de déformation sera d'autant plus importante que le plan de base sera plus éloigné de la direction de traction, soit, dans le cas de nos éprouvettes, qu'on s'écarte de la direction de laminage. On conçoit ainsi que la plasticité des éprouvettes, et par suite l'allongement diminue lorsque l'angle $\alpha$ croît.

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) Analyse du zirconium (concentration en poids $\times 10^6$) : O = 300; N = 15; H = 5; C = 150; P < 75; Si = 4; B < 0,5; Al = 50; Ca < 25; Cr = 40; Co < 4; Cu = 7; Fe = 120; Mg < 20; Mn = 17; Mo < 10; Ni = 5; Pb = 5; Na < 25; Ti < 20; Va < 10.

([2]) H. DEMARS et P. LEHR, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2688.

([3]) E, limite élastique vraie; R, charge à la rupture; $A_R$, allongement plastique correspondant à R; $A_S$, allongement plastique après rupture.

([4]) $\varphi$, angle entre la normale au plan de glissement et la direction de traction; $\lambda$, angle entre la direction de glissement et la direction de traction.

([5]) SCHMID et BOAS, *Plasticity of cristals*, Hughes and Co. Ltd., London, 1950, p. 103.

([6]) BARRETT, *Structure des métaux*, Dunod, Paris, 1957, p. 348.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique de l'évolution par recuit des structures écrouies de deux alliages* Al-Mg *et* Al-Zn. Note de MM. **Claude Rzepski** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'aluminium fortement écroui est caractérisé par une structure en blocs ([1]). Les auteurs de cette Note montrent que l'introduction de zinc diminue la tendance à la formation de cette structure et que celle de magnésium la supprime presque totalement. Au cours du recuit les blocs apparaissent, puis ils donnent naissance aux germes de recristallisation par coalescence de blocs voisins.

Nous avons utilisé dans cette étude deux alliages d'aluminium dont le tableau suivant indique la composition :

| | Al-Mg. | Al-Zn. |
|---|---|---|
| Teneur en élément d'addition : | | |
| en poids (%) | 3 | 9,9 |
| en atomes (%) | 3,4 | 4,4 |
| Nature de l'aluminium de base | Zone fondue | 99,994 % |
| Teneur globale en impuretés | $10.10^{-6}$ | $55.10^{-6}$ |

Des feuilles de 40 μ d'épaisseur sont préparées par laminage à un taux de réduction $(E_0—E)/E_0$ de 90 % pour Al-Mg et de 97 % pour Al-Zn; ces feuilles sont recuites 1 h à différentes températures, puis leur amincissement est obtenu par polissage électrolytique, afin de permettre leur examen au microscope électronique. Pour 1 h de recuit, la température d'apparition des premiers germes de recristallisation décelables par diffraction des rayons X est voisine de 200°C, pour les deux alliages.

On sait que l'aluminium laminé est constitué de blocs plus ou moins perfectionnés ([1]). La structure écrouie de l'alliage Al-Mg est très différente : elle est formée d'amas de dislocations courtes et enchevêtrées et de quelques rares blocs. Les traitements thermiques font apparaître la structure en blocs imparfaits, de 0,5 à 2 μ de diamètre, qui devient particulièrement nette pour des températures de 160-180°C; après 1 h à 200°C, cette structure est généralisée à tout l'alliage et constitue la matrice dans laquelle se développent les germes de recristallisation.

L'alliage Al-Zn laminé comporte déjà des blocs imparfaits. A 160°C, la structure se simplifie et à 180°C, on n'observe plus que des blocs à différents stades de leur perfectionnement. Signalons ici que l'alliage Al-Zn écroui présente des précipités globulaires de 200 à 4 000 Å de diamètre, que nous avons identifiés comme étant des particules de zinc. Nous devons revenir sur cette question.

Dans les deux alliages considérés, le recuit à 200°C développe des germes de recristallisation, c'est-à-dire des blocs de 3 à 20 μ de diamètre, taille nettement supérieure à celle des blocs environnants. Nous avons observé que ces germes se forment fréquemment par coalescence de blocs voisins

à la suite de la disparition progressive des parois communes, phénomène qui permettrait d'expliquer la présence de dislocations dans les germes en voie de formation (*fig.* 1 et 2).

Entre 200 et 245°C, l'évolution se poursuit : les germes croissent par déplacement de leurs joints, aux dépens de blocs perfectionnés pour l'alliage Al-Zn et de blocs encore très imparfaits pour l'alliage Al-Mg. Après 1 h à 245°C, la recristallisation est presque complète.

*En conclusion*, nous montrons que l'introduction dans l'aluminium d'éléments d'alliage tels que le zinc et surtout le magnésium provoque un retard très sensible de l'évolution des structures d'écrouissage. D'autre part, le processus de germination par croissance exagérée, déjà observé dans l'aluminium, est précédé de la coalescence des blocs, par disparition de leurs frontières communes.

(1) C. Messager et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1658; C. Messager, *Thèse*, Paris, 1961 (*Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*, n° 5, mai 1961, p. 357).

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

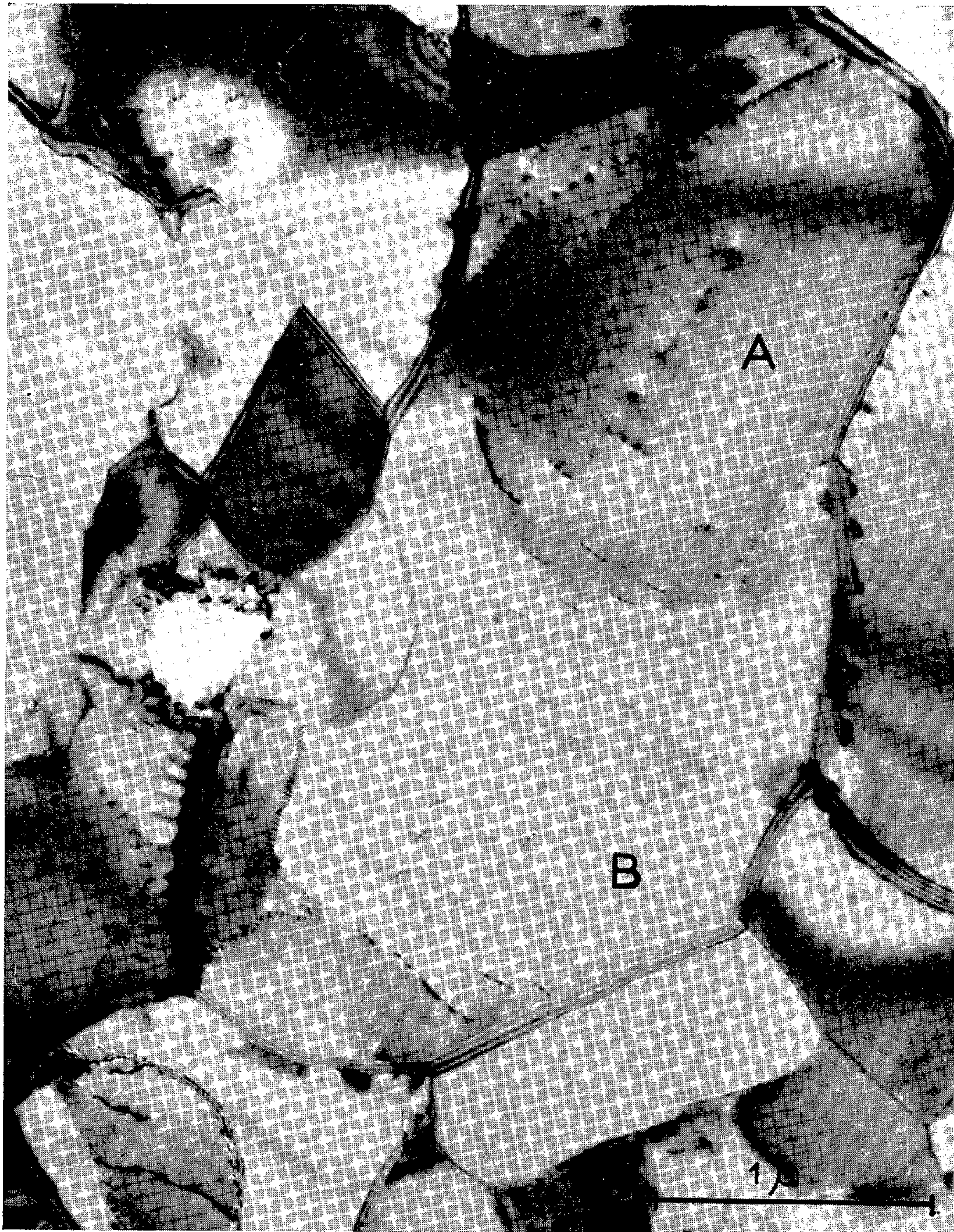



Fig. 1. — Al-Zn écroui de 97 % par laminage, puis recuit 1 h à 180°C. Les dislocations qui constituaient la paroi entre les blocs A et B sont en cours d'élimination (G × 40 000).

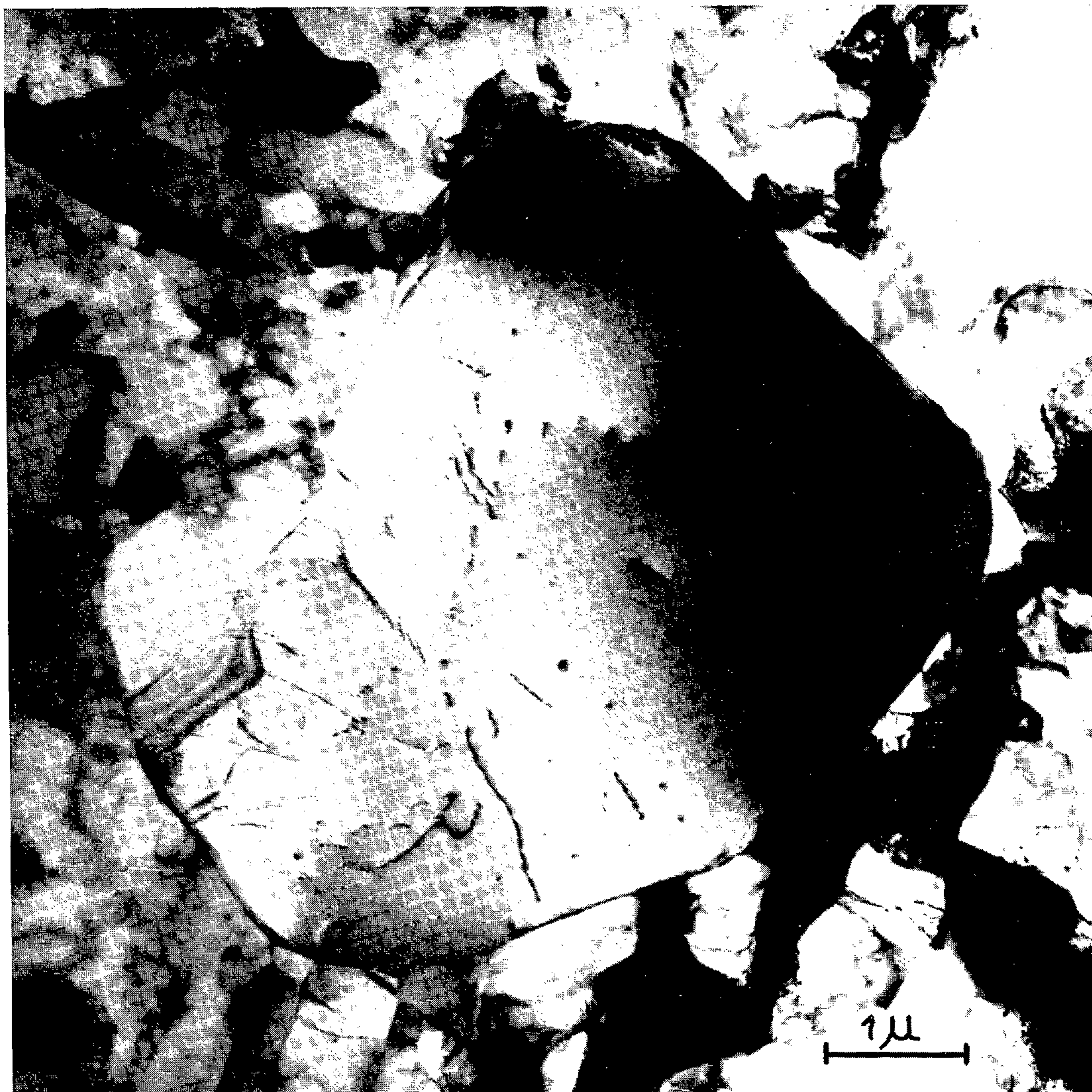



Fig. 2. — Al-Mg écroui de 90 % par laminage, puis recuit 1 h à 200°C. Des dislocation, sont encore visibles dans le nouveau germe de recristallisation. La comparaison des figures 1 et 2 montre que la germination dans l'alliage Al-Zn se produit dans une matrice présentant un degré de perfection plus élevé que dans l'alliage Al-Mg (G × 18 000).

MÉTALLURGIE. — *Éléments combustibles à taux de combustion élevés.* Note (*) de
M. **Marcel Englander**, M^me **Jeanne Lehmann**, MM. **Henri Ollier**, **Jacques Stohr** et **Marc Salesse**, transmise par M. Francis Perrin.

Des éléments combustibles en alliage d'uranium à 1 % de molybdène, ont été irradiés dans le réacteur EL 3 de Saclay; des examens (échelonnés dans le temps) ont montré qu'un taux de combustion de 10 000 MWJ/t était atteint sans déformations notables.

L'utilisation en faible proportion du molybdène comme élément d'addition à l'uranium a permis d'influer notablement sur les propriétés de l'uranium et a conduit, en pile, à un excellent comportement d'éléments combustibles en vraie grandeur.

Un taux de combustion de 10 000 MWJ/t a été atteint sans déformations notables.

Le tableau comparatif ci-dessous indique les caractéristiques respectives de l'uranium non allié et de l'alliage uranium-molybdène (1 % en poids de molybdène), obtenus par les mêmes moyens de mise en forme (coulée sous vide) et montre les excellentes caractéristiques de l'alliage uranium-molybdène.

| | U techniquement pur. | Uranium-molybdène (1 % brut de coulée). |
|---|---|---|
| Charge de rupture R | à 20°C : 38 kg/mm² | à 20°C : 89 kg/mm² |
| | à 500°C : 9,5 » | à 500°C : 38 » |
| Limite élastique à 0,2 % | à 20°C : 20 » | à 20°C : 45 » |
| Allongement à rupture | à 20°C : 7 % | à 20°C : 6,6 % |
| | à 500°C : 38 % | à 500°C : 15 % |
| Vitesse de fluage sous 3 kg/mm² à 500°C. | $20.10^{-6}$ mm/h | $0,25.10^{-6}$ mm/h |
| Taille et aspect du grain | Gros grain hétérogène de 200 μ à plusieurs mm. | Grain fin et anguleux de 40 à 100 μ |
| Température limite de stabilité du grain. | Pas d'évolution jusqu'au passage en β | 600° minimum (après 2 000 h) |
| Résilience | à 20°C : 2 à 5 kg/mm² | à 20°C : 12 à 16 kg/mm² |

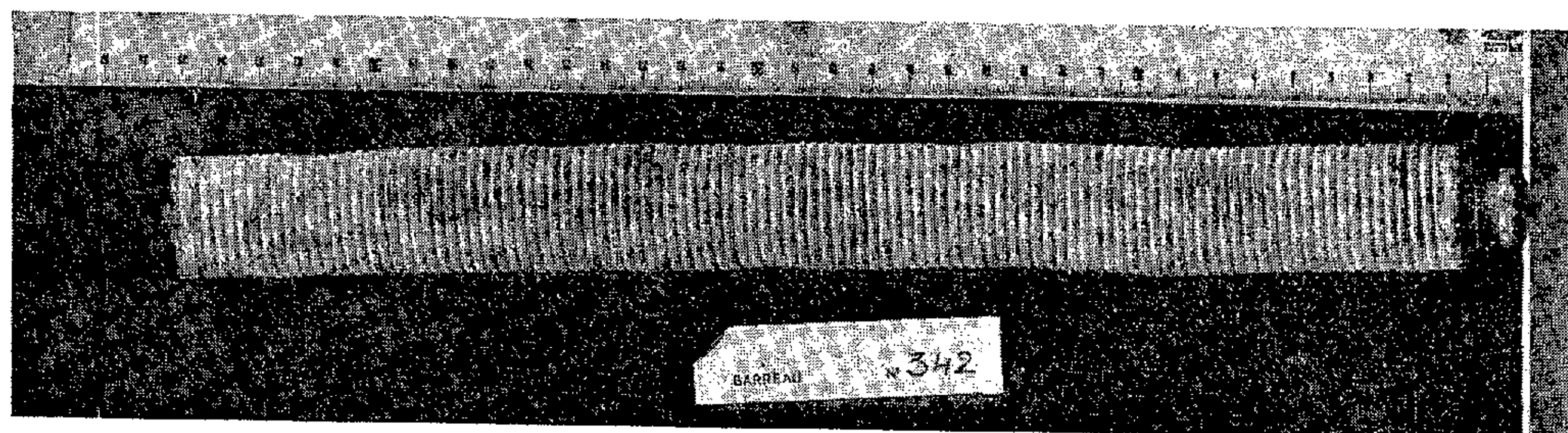



Fig. 1. — Élément combustible utilisant de l'uranium non allié brut de coulée.
Taux de combustion : 400 MWJ/t.

Parallèlement, les figures illustrent les déformations obtenues avec des éléments combustibles en uranium non allié et en alliage uranium-molybdène irradiés dans le même réacteur et rend compte globalement des améliorations conférées à l'uranium par l'addition de 1 % de molybdène.

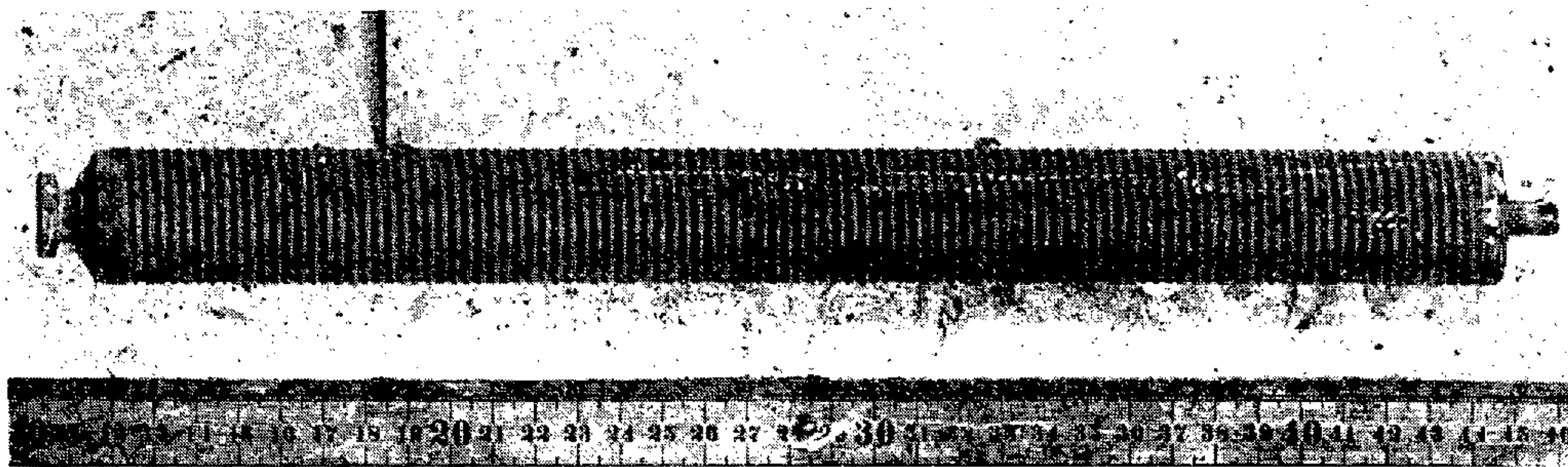


Fig. 2. — Élément combustible
utilisant un alliage U-Mo à 1 % de molybdène, brut de coulée.
Taux de combustion : 10 000 MWJ/t.

(*) Séance du 5 février 1962.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des températures d'autoinflammation de mélanges combustibles binaires dans l'air.* Note (*) de M. **Yves Calvel**, Mlle **Geneviève Clément** et M. **Jean-Claude Balaceanu**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude des températures d'autoinflammation de mélanges méthane-éther-air effectuée à pression constante en statique a permis de mettre en évidence que, dans les conditions utilisées, la substitution du composant à haute température d'inflammation par de l'azote n'entraîne pas nécessairement une diminution de la température d'autoinflammation et que, même, la substitution du réactif à basse température d'autoinflammation par de l'azote peut entraîner une diminution de la température d'autoinflammation du mélange.

De nombreuses études ont été faites sur les températures d'autoinflammation de corps organiques seuls avec l'air ou l'oxygène. L'influence de nombreux additifs a été aussi examinée mais à notre connaissance aucune étude systématique n'a été faite avec des mélanges binaires de combustibles. En vue de cette étude, nous avons utilisé un hydrocarbure à haute température d'autoinflammation, le méthane, et un corps oxygéné à basse température d'autoinflammation, l'éther diéthylique.

La température d'autoinflammation d'un mélange combustible-air est naturellement fonction de la pression initiale; celle-ci a été fixée à 400 mm Hg. Pour une pression donnée, il peut exister trois températures correspondant chacune au passage d'une zone d'oxydation lente à une zone de flammes froides ou à une zone d'inflammation normale. Dans ce cas, nous avons choisi comme température d'autoinflammation celle qui est la plus élevée et qui correspond au passage de la zone d'oxydation lente à la zone d'inflammation normale.

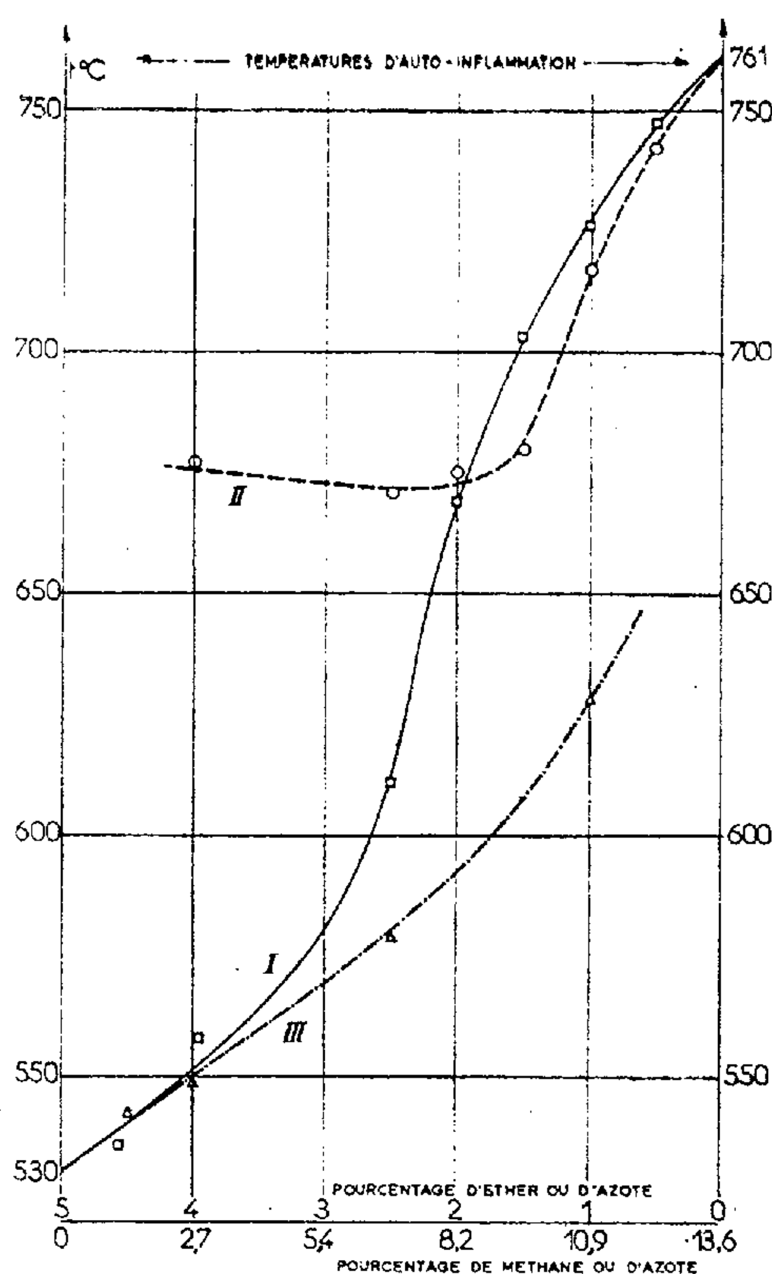
Les essais ont été effectués dans un réacteur en quartz (L = 129 mm, D = 30 mm) maintenu à une température constante à $\pm$ 1°C et les températures déterminées par la méthode statique classique (1), (2).

Nous avons étudié l'autoinflammation du méthane et de l'éther seuls avec l'air, puis celle de mélanges binaires méthane-éther en remplaçant progressivement le méthane par l'éther. Nous avons mesuré d'abord la température d'autoinflammation d'un mélange arbitraire éther-air contenant 5 % d'éther. En considérant la stœchiométrie des équations de combustion complète de l'éther et du méthane, on peut calculer qu'un mélange contenant 5 % d'éther dans l'air correspond à un mélange contenant 13,6 % de méthane dans l'air. Ce sont ces deux mélanges qui ont été choisis comme les deux extrémités du diagramme. Entre ces deux points extrêmes, le pourcentage d'éther varie donc de 5 à 0, tandis que celui de méthane varie de 0 à 13,6 et pour une abscisse donnée intermédiaire, nous avons donc porté la température d'autoinflammation du mélange correspondant méthane-éther-air (courbe I). Pour comparer

l'autoinflammation des mélanges à celle de chacun de leurs constituants, nous avons étudié deux autres séries de mélanges :

1. Une série de mélanges méthane-azote-air (courbe II) dans lesquels l'éther des mélanges de la courbe I est exactement remplacé par une même quantité d'azote;

2. Une série de mélanges éther-azote-air (courbe III) dans lesquels le méthane des mélanges de la courbe I est exactement remplacé par une même quantité d'azote.




Les conditions cinétiques initiales (pressions totales, pressions partielles d'oxygène et de méthane pour les courbes I et II, pressions partielles d'oxygène et d'éther pour les courbes I et III) sont identiques.

Les délais d'autoinflammation varient entre 5 et 20 s le long de la courbe II. La présence d'éther (courbes I et III) même en très faibles quantités rend le délai trop court pour être mesuré avec précision.

Sur la courbe III, on observe normalement une augmentation de la température d'autoinflammation de 530 à 630°C quand le pourcentage en éther varie de 5 à 1. Sur la courbe II, cette température présente une zone minimale (660 à 670°), puis croît rapidement pour des pourcentages de méthane supérieurs à 9,5 %.

Sur la courbe I intermédiaire, il semble qu'on puisse observer deux zones : dans la partie gauche de la courbe, l'éther paraît provoquer l'autoinflam-

mation du mélange; dans la partie droite, le méthane semble responsable de celle-ci.

Comparons les points d'intersection de ces trois courbes avec une même parallèle à l'axe des ordonnées. Pour les courbes I et II, deux mélanges situés sur la même parallèle ont exactement les mêmes pressions partielles de méthane et d'oxygène, mais le remplacement de l'éther contenu dans les mélanges de la courbe I par de l'azote (courbe II) implique nécessairement une variation du rapport combustible/$O_2$. On peut donc observer que pour toute la région se trouvant à droite de l'intersection des courbes I et II, le remplacement d'une quantité d'azote par la même quantité d'éther — qui, elle-même, en présence de la même pression partielle d'oxygène s'autoenflamme beaucoup plus bas — provoque non pas une diminution de la température d'autoinflammation du mélange, comme on pourrait s'y attendre, mais bien une augmentation. Ainsi, si l'on remplace 1,5 % d'azote par 1,5 % d'éther dans le mélange contenant 9,55 % de méthane, la température augmente de 23°.

De même, pour les courbes I et III, le remplacement de petites quantités d'azote par du méthane semble n'entraîner aucune augmentation de la température d'autoinflammation.

Nous pouvons donc en conclure que, dans les conditions de concentration utilisées, la présence dans un mélange méthane-air d'un additif à basse température d'autoinflammation tel que l'éther peut entraîner une augmentation de la température d'autoinflammation du mélange et que, d'autre part, la présence dans un mélange éther-air d'un additif à haute température d'autoinflammation, tel que le méthane, n'entraîne pas nécessairement une augmentation de la température d'autoinflammation.

Il semble donc que la seule température d'autoinflammation d'un additif ne puisse permettre de prévoir l'action de cet additif sur la température d'autoinflammation d'un corps. Pour un mélange binaire, la température d'autoinflammation, qui est la température à laquelle se déclenche le phénomène de réactions en chaînes branchées, semble dépendre de variables complexes, comme dans le cas des chaînes simples d'oxydation de mélanges binaires en phase liquide ([3]).

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) E. Freling, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 10, 1955, p. 1224.
([2]) M. Lucquin, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 12, 1957, p. 1079.
([3]) J. Alagy, G. Clément et J. C. Balaceanu, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1961, p. 1792.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

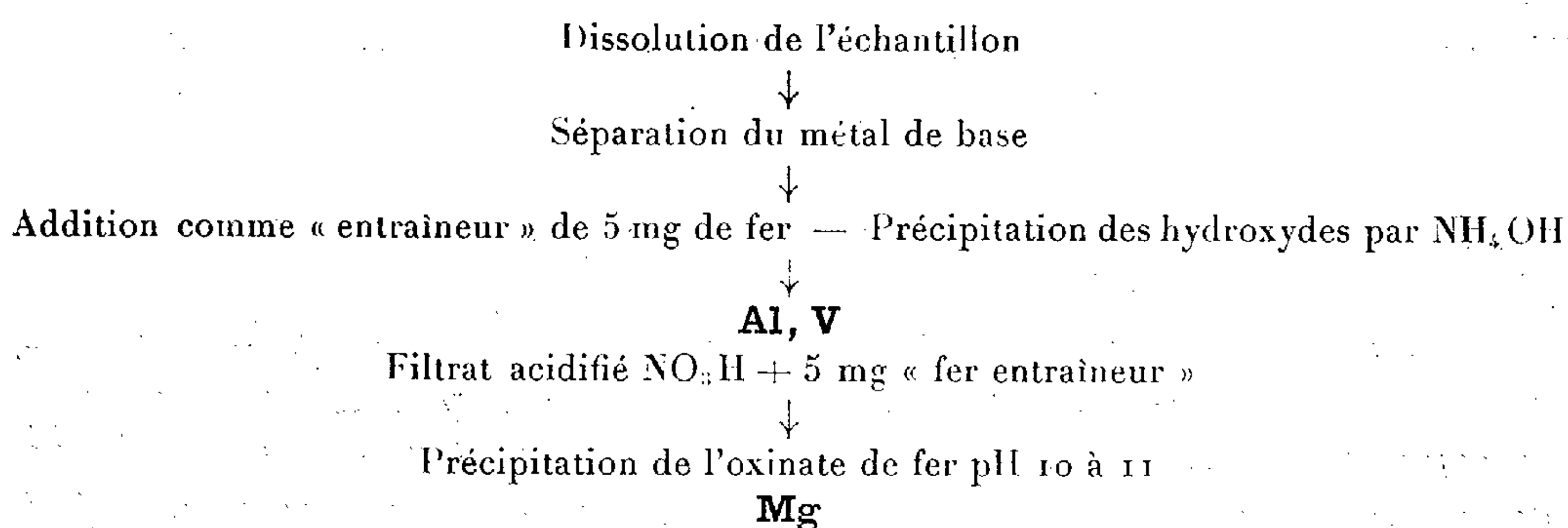
ANALYSE CHIMIQUE. — *Sur le dosage de l'aluminium, du vanadium, du magnésium et du titane dans les métaux par irradiation dans les neutrons.* Note (*) de MM. **Louis Fournet**, **Norbert Deschamps** et **Philippe Albert**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous présentons une *méthode générale* de dosage de l'aluminium, du vanadium, du magnésium et du titane par leurs radioisotopes de périodes courtes produits par la réaction $(n, \gamma)$. Les traces de l'élément à doser sont séparées, *avant l'irradiation*, sur un « entraîneur non isotopique ».

En analyse systématique [1], [2], il est impossible de doser les éléments dont les radioisotopes ont des périodes trop courtes. Pour un grand nombre d'éléments le dosage, par leurs radioisotopes de courtes périodes, peut se faire en effectuant une séparation radiochimique très rapide après l'irradiation [3]. Cependant, dans certains cas, *en particulier pour l'analyse du zirconium*, la durée de la séparation chimique des impuretés est trop longue pour permettre un dosage sensible des isotopes de périodes courtes. Dans d'autres cas, *pour l'analyse du cuivre ou de l'aluminium par exemple*, la très grande radioactivité induite dans le métal irradié impose l'emploi de protections très importantes qui, en les compliquant, rendent la durée des séparations radiochimiques bien trop longue. C'est pourquoi nous effectuons alors, *avant l'irradiation*, la séparation de l'élément à doser sur un « entraîneur non isotopique » de celui-ci; pour les éléments dont nous décrivons le dosage, cet « entraîneur » est le fer. Ce principe a déjà été utilisé pour le dosage du vanadium dans l'aluminium [4].

Dans le tableau I, nous décrivons les différentes étapes des séparations chimiques *effectuées avant l'irradiation* que nous proposons pour le dosage de l'aluminium, du vanadium et du magnésium dans les métaux.

Tableau I.




Nous travaillons sur deux parties aliquotes de la solution de l'échantillon; à la deuxième, nous ajoutons une quantité connue N de l'élément à doser. Soit X la teneur réelle de l'impureté dans l'échantillon, A la

valeur trouvée sur la première partie aliquote, B la valeur trouvée sur la deuxième partie aliquote, le rendement R des séparations chimiques est donné par la relation

$$R = \frac{B - A}{N}$$

et la teneur réelle X par la relation

$$X = \frac{A}{R}.$$

Les essais à blanc permettent de faire la correction due aux impuretés des réactifs et montrent la nécessité d'éliminer de ces réactifs les éléments gênants.

Nous avons appliqué cette méthode à l'analyse du zirconium, du fer et du cuivre. Dans le cas du zirconium, l'échantillon est attaqué au chlore et le métal éliminé par précipitation du mandélate de zirconium ([5]); dans le cas du fer, le métal est dissous dans l'acide nitrique puis éliminé par extraction de son chlorure par l'éther ([2]); dans le cas du cuivre, le métal est dissous dans l'acide nitrique et éliminé par électrolyse. Le tableau II donne les résultats obtenus sur un zirconium industriel déhafnié.

TABLEAU II.

| Impureté. | Teneur ($10^{-6}$). | Rdt (%). |
|---|---|---|
| Al | 39 ± 1 | ≃100 |
| V | 0,6 ± 0,2 | ≃100 |
| Mg | ≦10 | 85 |

Le tableau III donne les résultats obtenus sur le fer et le cuivre.

TABLEAU III.

| Impuretés. | Fer électrolytique 1. | Fer électrolytique 2. | Fer carbonyle. | Fer ARMCO. | Cuivre électrolytique (OFHC). |
|---|---|---|---|---|---|
| Al | 65 ± 3 | 45 ± 1 | 17 ± 2 | 85 ± 5 | 15 ± 2 |
| V | 1,7 ± 0,3 | 3,5 ± 0,2 | 3,4 ± 0,2 | 1,5 | ≦0,2 |

La spectrométrie du rayonnement $\gamma$ permet d'éviter la séparation du vanadium et de l'aluminium tant que le rapport en masse Al/V est inférieur à 60. La limite de dosage du magnésium est d'environ $10.10^{-6}$ dans un échantillon de 500 mg de zirconium *après une irradiation de* 1 mn dans le canal pneumatique de la pile *E. L.* 3 à Saclay (flux de $5.10^{12}$ neutrons/cm²/s). Cette limite peut être abaissée en améliorant les conditions de mesure du rayonnement (au cours de nos essais, nous avons été gênés par un bruit de fond des compteurs très important), en augmentant la durée d'irradiation et en effectuant, après irradiation, un traitement supplémentaire de purification du magnésium contenu dans le précipité d'oxinate de fer.

Nous avons, par ailleurs, essayé une méthode permettant le dosage du titane. Après séparation du métal à analyser, les impuretés gênantes sont complexées l'éthylènediaminetétracétate de sodium 0,02 M, le pH est ajusté entre 8 et 9 et l'on effectue deux extractions par l'oxine à 1 % dans le chloroforme, après chaque extraction la phase aqueuse est lavée avec du chloroforme ([6]). Après évaporation du chloroforme et destruction de l'oxine, le titane est précipité par la soude sur 5 mg de fer entraîneur. Nous avons ainsi décelé dans le zirconium déhafnié industriel une teneur en titane voisine de $40.10^{-6}$.

La méthode que nous présentons a permis de doser dans le zirconium « Kroll », une concentration d'environ $80.10^{-6}$ d'impuretés métalliques qui s'ajoutent aux 230 à $250.10^{-6}$ trouvées par l'analyse systématique de ce métal ([5]). Nous pouvons ainsi déterminer le titre de ces métaux avec une plus grande précision.

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1108; PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1030.

([2]) J. GAITTET, *Ann. Chim.*, 77, 1960, p. 1219; PH. ALBERT et J. GAITTET, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, I. A. E. A., Vienna, 2, 1961, p. 243.

([3]) W. W. MEINKE, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, I. A. E. A., Vienna, 2, 1961, p. 277.

([4]) M. DEYRIS et PH. ALBERT, *Revue de Métallurgie*, 1962.

([5]) L. FOURNET et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1076.

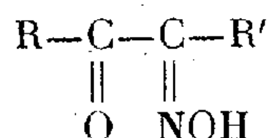
([6]) G. H. MORRISON et H. FREISER, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, J. Wiley and Sons, New-York, 1957.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

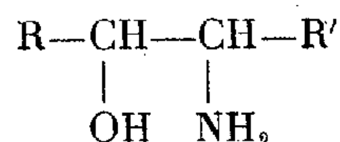
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des α-oximinoalcools.* Note (*) de Mme SUZANNE SAMNÉ et M. PIERRE FRÉON, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction des α-oximinocétones par le borohydrure de potassium permet d'obtenir aisément les oximinoalcools correspondants, la réaction s'effectuant de façon tout à fait sélective sur la fonction carbonylée, contrairement à ce qu'il est possible d'obtenir par les méthodes d'hydrogénation classiques.

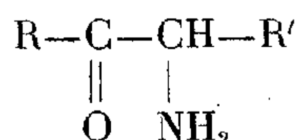
Les α-oximinocétones



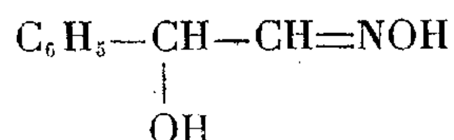

qui possèdent deux groupements réductibles, ont donné lieu à de nombreuses réactions de réduction. Les diverses méthodes utilisant l'hydrogène moléculaire en présence de catalyseurs, ou l'hydrogène naissant, attaquent généralement les deux groupements fonctionnels aboutissant ainsi aux aminoalcools




Cependant, ces diverses méthodes résultant le plus souvent d'attaques électrophiles sur les doubles liaisons, il est possible, avec certaines d'entre elles, de limiter la réduction à la fonction oxime, dont la densité électronique est supérieure à celle des fonctions cétone, par suite de la différence d'électronégativité de l'azote et de l'oxygène. On obtient alors les aminocétones :

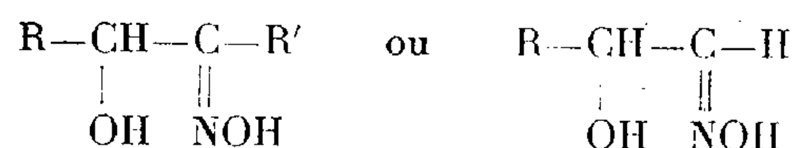



La réduction par les hydrures métalliques, qui résulte, au contraire, d'une attaque nucléophile par les ions hydrure devrait porter de préférence sur le carbone cétonique dont la charge positive doit être supérieure à celle du groupement oximino. Il a déjà été constaté par H. Felkin (1) qu'en réduisant l'oximinoacétophénone : $C_6H_5$—CO—CH=NOH au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, on peut arriver à isoler avec un rendement de 34 %, l'oximinoalcool correspondant :




Cependant, l'hydrure de lithium et d'aluminium réduisant assez facilement aussi les groupements oxime en amine (2), nous avons pensé obtenir, dans de meilleures conditions, la réduction sélective de la fonction cétone, en utilisant le borohydrure de potassium $KBH_4$. Ce réactif, dont le méca-

nisme d'action est comparable, mais moins actif puisque moins nucléophile, devrait conduire à une réduction plus facilement limitée au groupement CO, susceptible ainsi de conduire aux $\alpha$-oximinoalcools :



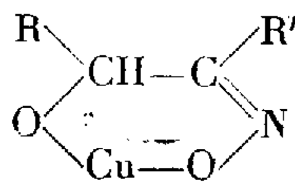

dans de meilleures conditions.

Après divers essais, les techniques expérimentales nous ayant donné les meilleurs résultats sont les suivantes : l'oximinoalcool est dissous dans l'alcool méthylique puis versé sur une quantité équimoléculaire de borohydrure de potassium commercial cristallisé. La réaction élève la température vers 40 à 60° et le borohydrure se dissout plus ou moins partiellement. Il est parfois préférable de terminer par un chauffage au reflux 1 à 2 h. Le mélange réactionnel est ensuite additionné d'eau, parfois avec évaporation préalable de l'alcool méthylique, et l'oximinoalcool peut être extrait à l'éther.

| Oximinocétones. | Oximinoalcools. | F (°C). | Rdt (%). | Sel de cuivre. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3-C(=O)-C(=NOH)-H$ | $CH_3-CH(OH)-C(=NOH)-H$ | ? | ? | $C_3H_5O_2NCu$ | 36 |
| $CH_3-C(=O)-C(=NOH)-CH_3$ | $CH_3-CH(OH)-C(=NOH)-CH_3$ | ? | ? | $C_4H_7O_2NCu$ | 90 |
| $CH_3-C(=O)-C(=NOH)-C_5H_{11(n)}$ | $CH_3-CH(OH)-C(=NOH)-C_5H_{11}$ | 62- 63 | 50 | $C_8H_{15}O_2NCu$ | 70 |
| $CH_3-C(=O)-C(=NOH)-CH(CH_3)_2$ | $CH_3-CH(OH)-C(=NOH)-CH(CH_3)_2$ | 93- 94 | 45 | $C_6H_{11}O_2NCu$ | 85 |
| $C_6H_5-C(=O)-C(=NOH)-H$ | $C_6H_5-CH(OH)-CH(=NOH)$ | 93- 94 | 80 | $C_8H_7O_2NCu$ | 40 |
| $CH_3-C(=O)-C(=NOH)-C_6H_5$ | $CH_3-CH(OH)-C(=NOH)-C_6H_5$ | 129-130 | 70 | $C_9H_9O_2NCu$ | 40 |
| $C_6H_5-C(=O)-C(=NOH)-CH_3$ | $C_6H_5-CH(OH)-C(=NOH)-CH_3$ | 115-116 | 84 | $C_9H_9O_2NCu$ | 90 |

Les oximinoalcools isolés sont des composés assez solubles dans l'eau moins dans l'alcool. Les recristallisations peuvent être effectuées dans un, mélange d'eau et d'alcool.

Ils donnent avec de bons rendements les sels de cuivre de formule

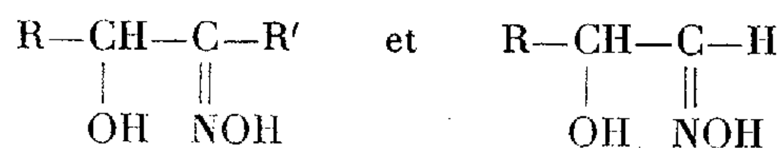


On les obtient par simple mélange de la solution aqueuse de l'oximino-alcool avec une solution concentrée de sulfate, ou mieux d'acétate de cuivre. Ce sont des solides de couleur verte, qui se décomposent avant de fondre, et sont insolubles dans l'eau et les solvants organiques. Ils ont été simplement lavés à l'eau et séchés, donnant ainsi des résultats analytiques très corrects.

Il faut remarquer que les premiers termes de la série aliphatique n'ont pas permis d'isoler directement les oximinoalcools, sans doute plus difficiles à obtenir cristallisés. Le produit brut de la réaction a cependant pu conduire directement au sel de cuivre correspondant à l'oximinoalcool attendu. Le rendement, qui est alors au moins égal à celui obtenu, en deux temps, dans les autres cas, montre que la réduction s'est produite de façon analogue.

Le borohydrure de potassium constitue donc un réactif intéressant pour l'hydrogénation sélective des fonctions carbonylées, en présence de groupements oximino. Nous avons pu ainsi obtenir divers oximinoalcools, pour la plupart non isolés à notre connaissance jusqu'ici.

Les α-oximinocétones, elles-mêmes d'accès très facile, permettent ainsi de passer aisément aux α-oximinoalcools des types :




où R et R' peuvent être aliphatiques ou aromatiques.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) H. Felkin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 304.

(2) S. Samné et P. Fréon, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3067.

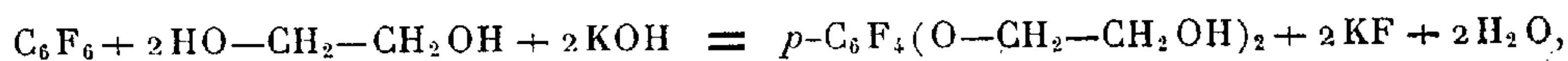
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tétrafluorohydroquinone.* Note de MM. **Léon Denivelle** et **René Chesneau**, présentée par M. Marcel Delépine.

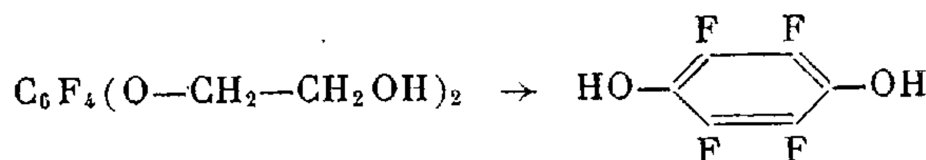
L'action du glycol en présence de potasse caustique sur l'hexafluorobenzène conduit au diéther glycolique de la tétrafluorohydroquinone. Par scission au moyen de chlorure d'aluminium anhydre, on passe de ce diéther à la tétrafluorohydroquinone.

La tétrafluorohydroquinone et la tétrafluorobenzoquinone-1.4 ont été décrites pour la première fois dans un brevet belge de la Société Farbwerke Hoechst, demandé et accordé en 1958 [1]. D'après ce brevet, la quinone obtenue par action du chloranile sur le fluorure de potassium entre 200 et 330°, est réduite par l'hydrogène en présence de bioxyde de platine en milieu benzénique; la tétrafluorohydroquinone purifiée fond à 162-163°.

Au cours de recherches sur les phénols polyhalogénés, nous avons été amenés à examiner l'action de solutions de potasse caustique dans le glycol anhydre, sur l'hexafluorobenzène et à constater qu'on peut obtenir dans de bonnes conditions par cette voie, le diéther glycolique de la tétrafluorohydroquinone. Nous avons réussi à scinder ce diéther par le chlorure d'aluminium anhydre en milieu benzénique et à isoler finalement la tétrafluorohydroquinone :



$$C_6F_6 + 2\,HO{-}CH_2{-}CH_2OH + 2\,KOH = p\text{-}C_6F_4(O{-}CH_2{-}CH_2OH)_2 + 2\,KF + 2\,H_2O,$$



$$C_6F_4(O{-}CH_2{-}CH_2OH)_2 \rightarrow HO{-}C_6F_4{-}OH$$

Plusieurs auteurs ont étudié précédemment la réactivité de l'hexafluorobenzène vis-à-vis des alcalis caustiques : Pummer et Wall [2] ont obtenu aisément du pentafluorophénol par action de solutions de potasse dans des mélanges de pyridine et d'alcool. Birchall et Haszeldine [3] ont signalé par contre que le pentafluorophénol ne se forme qu'à l'état de traces par action de soude en solution aqueuse, à chaud sous pression dans les conditions requises pour la préparation du pentachlorophénol à partir de l'hexachlorobenzène et que la présence de méthanol ne facilite guère la transformation. Forbes, Richardson, Stacey et Tatlow [4] ont observé que l'attaque nucléophile est plus facile lorsque la soude caustique est remplacée par le méthylate de sodium en milieu de méthanol et qu'on isole dans ces conditions, du pentafluoroanisol.

*Di-éther glycolique-1.4 de la tétrafluorohydroquinone.* — On introduit 55,8 g (0,3 mol-g) d'hexafluorobenzène dans une solution agitée et chauffée de 40,6 g de potasse caustique, comptés en KOH 100 % (0,725 mol-g), dans 250 ml de glycol anhydre. Dès que la température

de 50° est atteinte, il y a miscibilité totale; on continue à chauffer lentement à reflux jusqu'à 150° puis on introduit le produit de réaction dans 1 l d'eau. L'analyse montre la disparition d'une quantité de potasse caustique correspondant sensiblement à la minéralisation de deux atomes de fluor par molécule d'hexafluorobenzène mise en œuvre. Cette solution aqueuse est extraite avec 800 ml d'éther, l'extrait éthéré est séché, l'éther et le glycol entraîné sont évacués et le résidu est soumis à un fractionnement sous pression réduite. On isole une première fraction, pesant 26 g, d'un produit distillant à 225° sous 20 mm, une deuxième fraction pesant 10 g et passant de 226 à 270° et il reste dans le ballon à distiller un résidu noir, très visqueux à température ordinaire. Le produit constituant la première fraction est le diéther glycolique de la tétrafluorohydroquinone; il a été caractérisé, entre autres, par son diester phénylcarbamique, $p$-$C_6F_4$ $(OCH_2—CH_2OCONHC_6H_5)_2$, composé fondant à 122° :

*Analyses.* — Pour $C_{10}H_{10}O_4F_4$ : calculé %, C 44,5; H 3,7; F 28,2; trouvé %, C 44,5; H 3,5; F 28,46.

Pour $C_{24}H_{20}O_6N_2F_4$ : calculé %, C 56,7; H 3,94; N 5,5; trouvé %, C 56,9; H 4,0; N 5,68.

La deuxième fraction est constituée par le diéther glycolique de la tétrafluorohydroquinone mélangé à ses produits de décomposition thermique et de condensation.

*Tétrafluorohydroquinone.* — Une solution de 6 g de diéther glycolique de la tétrafluorohydroquinone, dans 100 ml de benzène, est additionnée de 25 g de chlorure d'aluminium anhydre et portée à ébullition pendant 6 h. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé sur de la glace puis additionné de 10 ml de HCl concentré. La couche benzénique est séparée et la couche aqueuse est extraite quatre fois avec 20 ml d'éther. La solution éthérée, séchée, abandonne par concentration, 3 g d'un corps qui, après purification par sublimation sous vide entre 160 et 170°, se présente sous la forme de cristaux incolores fondant à 161°. Il s'agit de la tétrafluorohydroquinone :

*Analyse.* — Pour $C_6H_2O_2F_4$ : calculé %, C 39,55; H 1,10; F 41,93; trouvé %, C 39,65; H 1,35; F 41,75.

De la couche benzénique, lavée avec une solution diluée de soude caustique, puis séchée, on sépare un corps se présentant sous la forme de paillettes nacrées, fondant à 51-52°. Il s'agit de diphényl-1.2 éthane, bien caractérisé par sa fluorescence dans l'ultraviolet et par ses propriétés de triboluminescence :

*Analyse.* — Pour $C_{14}H_{14}$ : calculé %, C 92,25; H 7,75; trouvé %, C 92,28; H 7,70.

Ce composé résulte vraisemblablement de la condensation avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium, de la chlorhydrine du glycol ou de son dérivé aluminique (5) formé par scission du diéther glycolique de la tétrafluorohydroquinone.

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge de la tétrafluorohydroquinone et de son diétherglycolique ont été déterminés et celui de la tétrafluorohydroquinone a été comparé au spectre de la tétrachlorohydroquinone:

| | $C_6H_2O_2F_4$. | $C_6H_2O_2Cl_4$. |
|---|---|---|
| Liaison C—F............. | 10 et 10,35 μ | – |
| » C—Cl............ | – | 11,3 et 14 μ |
| » C=C............. | 6,62 μ | 7,1-7,6-7,3 μ |
| Groupe OH............... | 3 μ | 2,9 μ |

Spectre du diéther glycolique : C—F et C—O—C à 9,56 μ; C=C à 6,63 μ; C—H à 3,4 μ, OH à 3 μ.

(1) Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft-Br. belge n° 564960 du 15 mars 1958.
(2) W. J. PUMMER et L. A. WALL, *Sc.*, 127, 1958, p. 643.
(3) J. M. BIRCHALL et R. M. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 13.
(4) E. J. FORBES, R. D. RICHARDSON, M. STACEY et J. C. TATLOW, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2019.
(5) S. ISHIKAWA et G. MAEDA, *Sc. Rep. Tokyo Buriaka-Daïgaku*, A 3, 1937, p. 157.

(*Conservatoire des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie tinctoriale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photoréduction des colorants de la série des cyanines.* Note (*) de M. **Jean Bourdon** et Mme **Monique Duranté**, présentée par M. Georges Champetier.

Certains colorants sensibilisateurs photographiques sont photoréduits réversiblement par l'acide ascorbique dans la pyridine en l'absence d'oxygène. L'aptitude à la photoréduction dépend de la structure du colorant. Par ailleurs, on a pu mettre en evidence un composé peu stable par irradiation à — 40°C. Les ions iodure et les ions métalliques paramagnétiques inhibent cette réaction.

Krasnovskii (1) a observé *in vitro* que la chlorophylle et des pigments apparentés sont photoréduits réversiblement lorsqu'ils sont exposés à une irradiation rouge en solution dans la pyridine, sous vide et en présence d'un réducteur, par exemple l'acide ascorbique. Cette photoréduction se ferait par l'intermédiaire d'un ion radicalaire (2), correspondant à un stade de réduction par transfert d'électron, produit peu stable mais qu'on peut cependant isoler à — 40°C. L'auteur considère que si cette réaction avait lieu *in vivo*, elle serait une étape importante dans la transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique dans les plantes.

Le but du présent travail est de déterminer si les colorants sensibilisateurs photographiques tels que les cyanines, mérocyanines, etc. donnent une réaction analogue, auquel cas cette réaction pourrait jouer un rôle dans le phénomène de sensibilisation chromatique des halogénures d'argent par ces colorants (3).

Les conditions opératoires utilisées dans cette étude sont essentiellement celles décrites par Krasnovskii (1), à savoir, irradiation de la solution pyridinique du colorant ($10^{-5}$ à $10^{-6}$ M) en présence d'acide ascorbique à 15°C ou — 40°C, par une lampe de 500 W munie d'un filtre arrêtant les radiations de longueur d'onde inférieures à 4 000 Å.

Les colorants étudiés font partie soit des séries vinyliques des cyanines-2.2', des thiacyanines-2.2' symétriques et des quinothiacyanines, comportant des substituants méthyle ou éthyle sur l'azote et des anions $Br^-$ ou $I^-$, soit des mérocyanines.

Au bout de 30 mn d'illumination, la plupart de ces colorants sont photoréduits de façon notable à l'exception des mérocyanines et cyanines-2.2'.

La réaction de photoréduction se traduit en général par la disparition de la bande d'absorption du colorant dans le domaine du visible.

Le taux de photoréduction dépend de la structure du colorant. Les thiacyanines-2.2' symétriques sont plus photoréductibles que les quinothiapseudocyanines et celles-ci que les cyanines-2.2'. Les cyanines ayant un substituant en milieu de chaîne sont peu ou pas photoréduites, cet effet pouvant être expliqué par des considérations d'empêchement stérique ou d'effet inductif du substituant (tableau I).

Toutes les remarques précédentes sont valables aussi bien à température ordinaire qu'à — 40°C.

Dans le cas des quinothiapseudocyanines et dérivés ne possédant qu'un seul groupe —CH= dans la chaîne conjuguée, on a observé qu'à la disparition de la bande du colorant par irradiation à la température ordinaire correspond l'apparition d'une nouvelle bande à 435 mμ (*fig.* 1, cas du bromure de 1′-éthyl-1 méthyl-3 thiapseudocyanine). Cette réaction est presque totalement réversible à l'obscurité en absence d'oxygène (*fig.* 1).

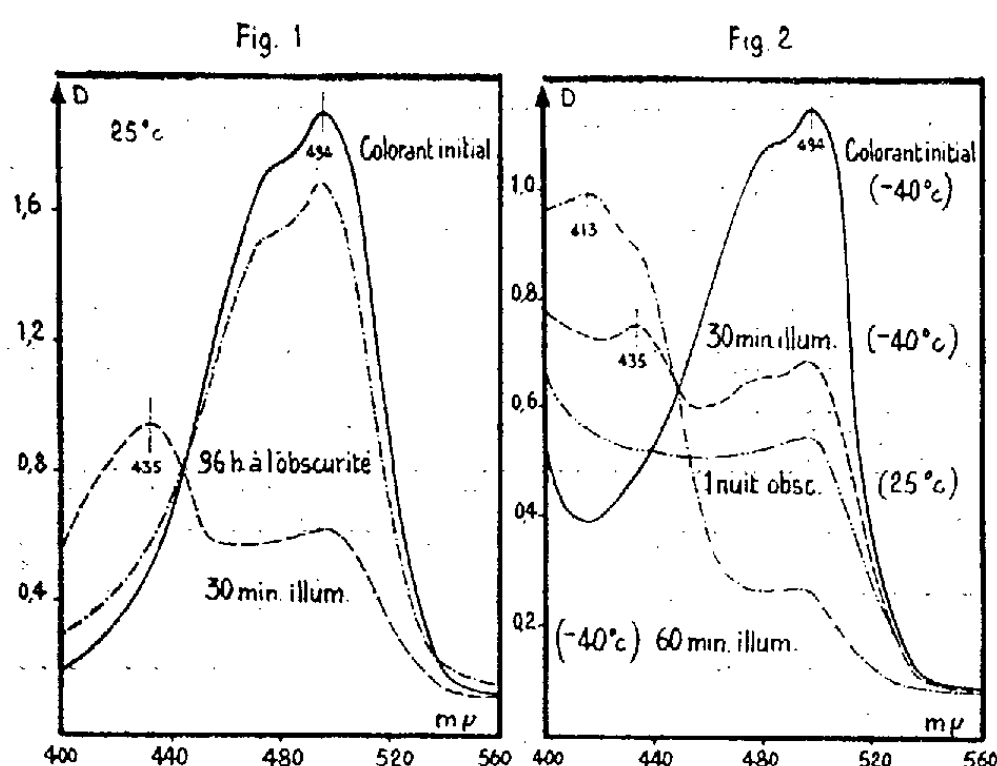



Tableau I

| Colorant | R % |
|---|---|
| (S, N–Et) =CH—CH=CH— (S, N⁺–Et) I⁻ | 89 % |
| (S, N–Et, Cl) =CH—C(Et)=CH— (S, N⁺–Et, Cl) Cl⁻ | 9 % |
| (S, N⁺–Et) —CH=C(Me)—CH= (S, N–Et) Br⁻ | 10,2 % |
| (S, N–Et) =CH—C(Me)=CH— (S, N⁺–Et) Cl⁻ | 2,7 % |
| (S, N–Me) =CH—C(Me–quinolyl, N–H)=CH— (S, N⁺–Me) (Paratoluène sulfonate) | 1,6 % |

Tableau II

INFLUENCE DE L'ION IODURE (30 min. d'illumination)

(S, N–R) =CH— (N⁺–R′, X)

| | | R % |
|---|---|---|
| $R = R' = C_2H_5$ | $X = I^-$ | 20 % |
| $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ | $X = I^-$ | 12,2 % |
| $R = R' = CH_3$ | $X = I^-$ | 8,4 % |
| $R = R' = CH_3$ | $X = Br^-$ | 53 % |
| $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ | $X = Br^-$ | 50 à 80 % |
| id. | id. + IK | 11,9 % |
| id. | id. + BrK | 40 % |

Ces mêmes colorants, donnent, par illumination à — 40°C, un produit de photoréduction présentant un maximum d'absorption à 413 mμ nettement distinct du précédent (*fig.* 2).

Il n'est cependant pas possible de dire si ce produit photoréduit est un intermédiaire de la réaction de photoréduction, analogue à celui identifié par Krasnovskii. En effet, la réaction est seulement partiellement réversible à la température ordinaire (*fig.* 2). Par ailleurs, l'étude de la réversibilité à — 40°C à l'obscurité n'a pas été faite.

*Influence de l'ion iodure.* — Nous avons obtenu quelques indications sur le mécanisme de cette réaction par l'étude de l'effet inhibiteur de l'ion $I^-$.

Sur le tableau II résumant nos expériences, on voit que l'ion iodure en très faible concentration ($10^{-5}$ à $10^{-6}$ M) (anion du colorant) inhibe de façon très importante la photoréduction du colorant, ce qui semblerait indiquer que cette réaction photochimique se ferait par l'intermédiaire de l'état triplet de ce dernier.

En effet, depuis les travaux de S. Boudin ([5]) sur l'éosine on attribue à l'ion iodure une influence inhibitrice simultanée sur l'état excité phosphorescent de la molécule (état triplet) et sur la cinétique de la photoréduction considérée. Ces observations et hypothèses ont été confirmées par la suite, en particulier, par G. Oster ([6]) quoique le mécanisme d'action de l'ion iodure ne soit pas encore connu ([7]).

Enfin, au cours de cette étude, une influence inhibitrice faible mais nette de la photoréduction a été observée lors de l'addition d'ions paramagnétiques métalliques ([8]).

*En conclusion*, il ne semble pas qu'on puisse établir un parallélisme entre la photoréductibilité des colorants sensibilisateurs et leur aptitude sensibilisatrice, en particulier, dans le cas des mérocyanines et thiacyanines symétriques 2.2'-substituées qui, quoique bons sensibilisateurs ne sont pas photoréduits dans les conditions expérimentales.

(*) Séance du 12 février 1962.

([1]) A. A. Krasnovskii, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 968.

([2]) La nature de cet intermédiaire est contestée par H. Linschitz ([4]).

([3]) J. Bellin et G. Oster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2461.

([4]) H. Linschitz et S. I. Weissman, *Arch. Biochem. Biophys.*, 67, 1957, p. 491.

([5]) S. Boudin, *J. Chim. Phys.*, 27, 1930, p. 285.

([6]) G. Oster, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 899.

([7]) G. Porter et M. Wright, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 705.

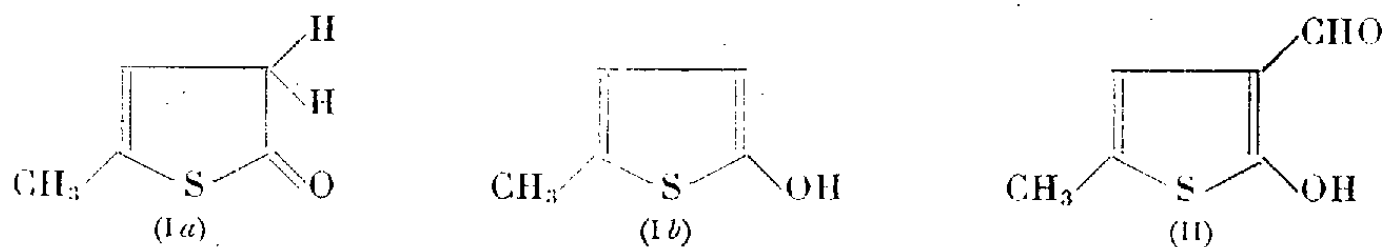
([8]) H. Linschitz et L. Pekkarinen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2411; G. Porter et M. Wright, *Disc. Faraday Soc.*, n° 27, 1959, p. 18.

(*Laboratoire de Recherches Kodak-Pathé*, 30, *rue des Vignerons, Vincennes, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés du formyl-3 thiothénol.* Note de MM. **Pierre Demerseman**, **Jean-Pierre Lechartier**, Mme **Andrée Cheutin**, Mlle **Marie-Louise Desvoye** et M. **René Royer**, présentée par M. Henri Moureu.

Le thiothénol, qui est décomposé en milieu alcalin, peut être formylé par le diméthylformiamide, en présence d'oxychlorure de phosphore. Le dérivé obtenu donne des bases de Schiff mais il est trop chélaté et trop sensible pour être réduit ou supporter les réactions caractéristiques des aldéhydes *o*-hydroxylés.

Steinkopf et Thormann ([1]) ont indiqué que le thiothénol présente une tautomérie cétoénolique. Ce composé fournit en effet des dérivés arylidéniques caractéristiques de la forme α-cétométhylénique (I *a*) et des acétate et benzoate qui révèlent la présence de la forme hydroxylée (I *b*).




Cette dernière structure devait permettre la synthèse de (méthyl-5 thiényloxy) méthyl alcoyl ou aryl cétones, susceptibles — comme la plupart des éthers phénoliques de ce type — d'être cyclodéshydratées en thiophénofurannes. En fait, le thiothénol est rapidement décomposé sous l'action du bromure de phénacyle, dans l'acétone et en présence de $CO_3K_2$. D'une façon générale, nous avons constaté l'impossibilité de former des éthers-oxydes de ce « pseudo-phénol » par condensation sur les halogénures d'alcoyle, en solution alcoolique de potasse. Ces propriétés sont dues, au moins en grande partie, à son instabilité vis-à-vis des agents alcalins, comme le montre la cinétique de sa décomposition (*fig.* 1) par la soude dans l'éthanol, à 20°, évaluée par spectrophotométrie ultraviolette.

Une autre méthode pour réaliser l'accolement d'un hétérocycle oxygéné au squelette thiophénique consistait à partir du dérivé formylé, en ortho du OH, de (I *b*). La réaction de Reimer et Tiemann n'était pas applicable dans ce cas. Cependant, nous avons pu préparer le *formyl-3 thiothénol* [II; aiguilles ocre jaune (du $C_6H_6$), F 112°], avec un rendement maximal de 47 %, au moyen du diméthylformiamide, en présence de $POCl_3$. Pour réussir cette préparation, *il est indispensable de décomposer rapidement et sans dépasser* 30°, le mélange réactionnel par une solution saturée de $CH_3CO_2Na$; il faut purifier *sans délai* le produit brut obtenu en le lavant avec un mélange de benzène et d'éther de pétrole avant d'effectuer sa recristallisation.

L'aldéhyde (II) donne aisément des bases de Schiff avec l'aniline [aiguilles jaunes (de l'éthanol), F 165°, par projection] et la *p*-nitraniline

(microcristaux rouges, F 304°), mais il ne fournit ni semicarbazone ni thiosemicarbazone. Il ne peut être réduit selon la méthode de Clemmensen qui provoque la formation de $SH_2$. $H_2O_2$ le décompose avec libération de $SO_2$. Il ne conduit pas aux dérivés coumariniques attendus par action sur le malonate d'éthyle ou l'acétylacétate d'éthyle. Enfin, il ne peut être condensé sur le bromure de phénacyle dans les mêmes conditions que (I) du fait, sans doute, d'une instabilité en milieu alcalin comparable à celle du thiothénol lui-même. Cependant, la spectrophotométrie ultraviolette n'a pas permis de définir l'allure de la décomposition de (II). Celle-ci fournit, en effet, un produit absorbant à la même longueur d'onde.

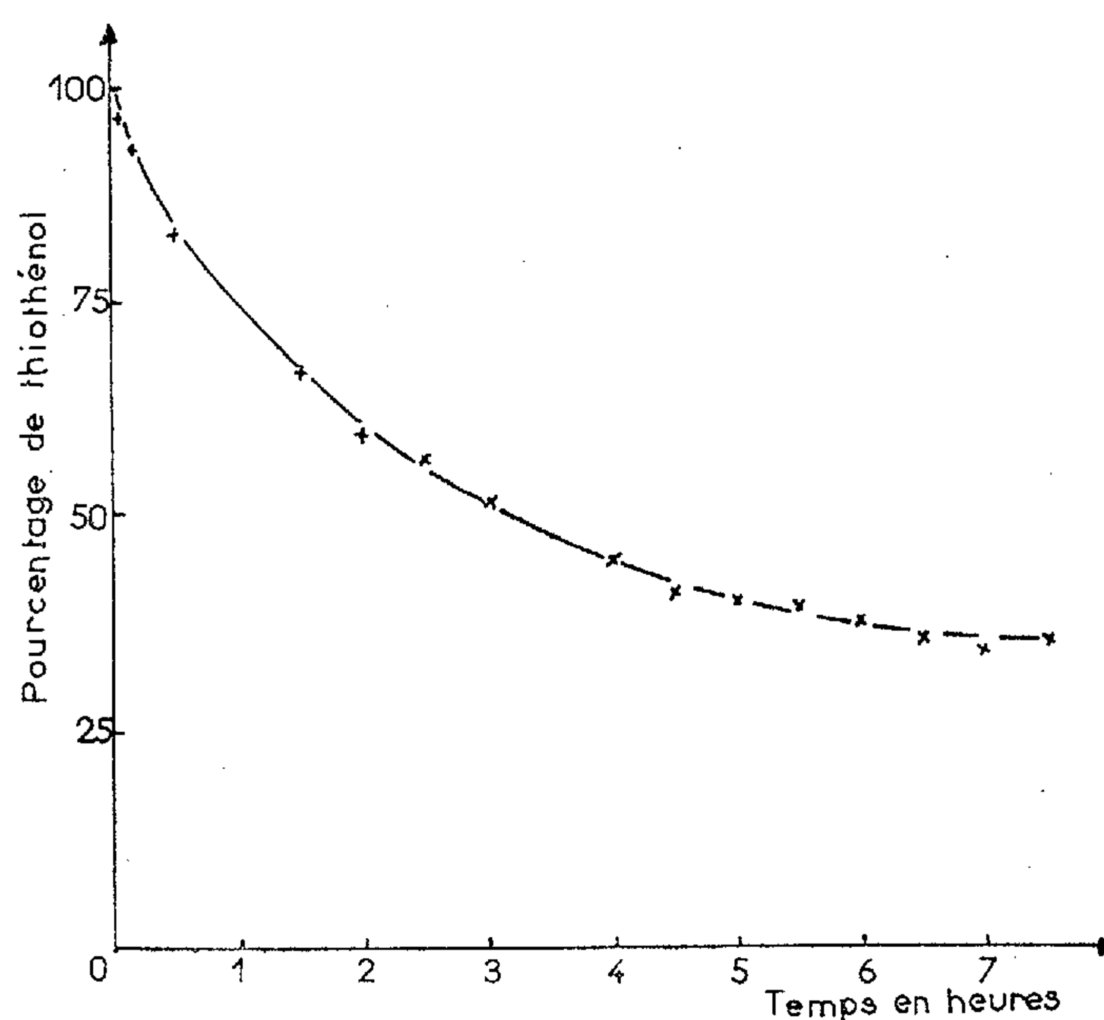



Fig. 1.

TABLEAU A.

| | λ (Å). | ε (mol). |
|---|---|---|
| Thiothénol | 2 160 | 6 400 |
| | 2 640 | 2 300 |
| Formyl-3 thiothénol | 2 020 | 9 900 |
| | 2 575 | 19 600 |
| | 3 680 | 12 700 |
| | 3 850 | 9 750 |

Nous avons déterminé les spectres ultraviolet (tableau A) et infrarouge (*fig.* 2) des composés (I) et (II). Les spectres infrarouges permettent de préciser certains caractères structuraux de ces composés :

— Le *thiothénol* doit exister en grande majorité (environ 90 %) sous la forme α-cétométhylénique (I *a*), comme l'indique les très fortes bandes C=O

à 1668 et 1675 $cm^{-1}$. Il n'a pas été possible de déceler de bande OH dans la région 3 000-3 500 $cm^{-1}$. Une bande à 3 000 $cm^{-1}$ qui pourrait être attribuée à une liaison hydrogène intermoléculaire n'a pas cette origine, puisque sa position et son intensité relative restent inchangées par dilution dans $CCl_4$.

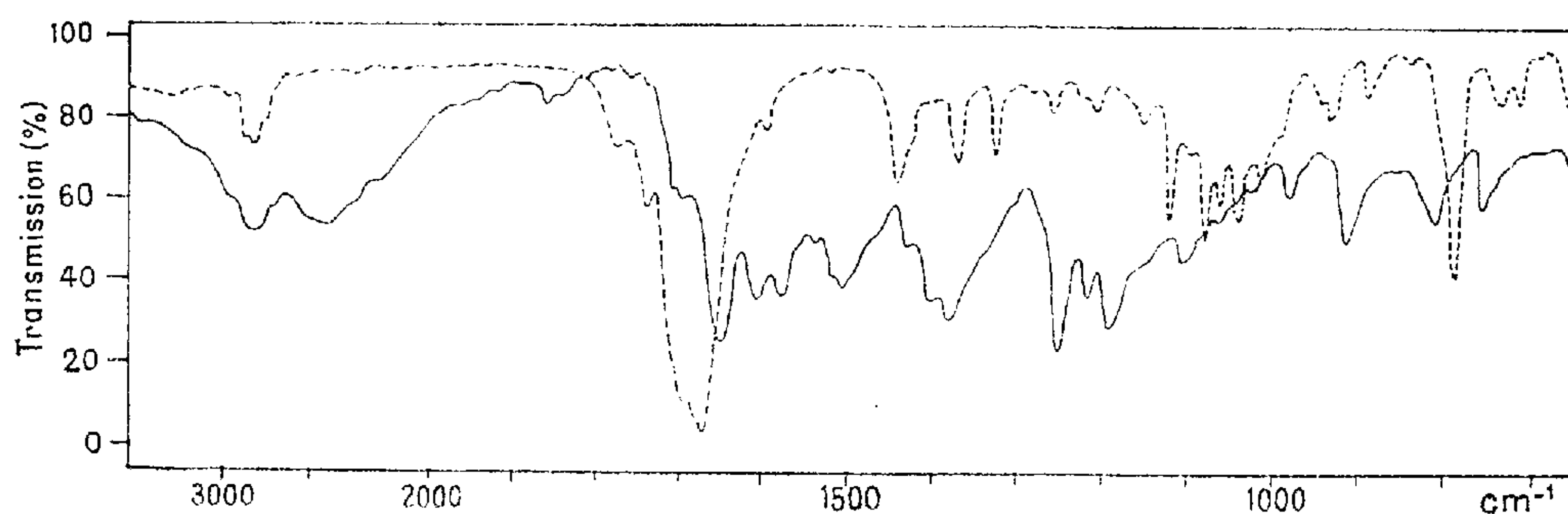



Fig. 2.

------ thiothénol; ———— formyl-3 thiothénol.

H. Moureu [2] a montré que les composés en équilibre cétoénolique sont transformés très rapidement en énol sous l'action d'une petite quantité de pipéridine (1/250e). Dans le cas du thiothénol, le déplacement en ce sens est limité à 5 % environ. *Le thiothénol offre donc un exemple remarquable de tautomérie à forme α-cétométhylénique prédominante*, ce qui explique son instabilité en milieu alcalin.

— Le *formyl*-3 *thiothénol* (II) présente une nette liaison hydrogène intramoléculaire (bande large vers 2 400 $cm^{-1}$); la bande C=O a une fréquence basse (1652 $cm^{-1}$), habituellement observée dans les cas de chélation.

(1) W. STEINKOPF et K. THORMANN, *Ann. Chem.*, 540, 1939, p. 1.

(2) H. MOUREU, *Ann. Chim.*, 14, 1930, p. 283.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un accès pratique à quelques trialcoylboranes.* Note de MM. **Robert Bucourt** et **Robert Joly**, présentée par M. Léon Velluz.

La condensation du bromure de méthyle sur du zinc pur en poudre est quantitative lorsqu'on opère dans le diméthylformamide. La distillation de la solution de bromure de méthylzinc ainsi obtenue fournit le diméthylzinc. L'action favorable du diméthylformamide a été étendue à la préparation des trialcoylboranes, en opérant par barbotage, vers 90°, du trifluorure de bore dans la solution d'organozincique correspondant.

Mis à part la préparation des trialcoylboranes par addition d'une oléfine au diborane, les procédés utilisant les organoaluminiques ont été le plus développés ([1]), ([2]), ([3]). L'emploi des magnésiens ([4]) paraît avoir reçu assez peu d'attention et les zinciques symétriques qui permirent à Frankland ([5]), en 1860, de préparer pour la première fois un trialcoylborane, furent abandonnés par suite de l'incommodité de leur obtention.

La préparation directe des zinciques mixtes a peu évolué depuis les travaux de Blaise ([6]). On a toutefois signalé l'utilisation favorable d'un couple ou d'un alliage zinc-cuivre ([6]), ([7]), ([8]), ou le remplacement de l'éther par du tétrahydrofurane ([9]) pour en faciliter la formation. Cependant, en série saturée et sauf exception ([9]), ces méthodes se trouvent limitées à l'emploi d'iodures d'alcoyles ou ne peuvent utiliser les bromures qu'en présence de l'iodure correspondant.

1. Connaissant, d'une part, l'effet labilisant du diméthylformamide sur la liaison carbone-halogène et, d'autre part, l'inertie des organozinciques à l'égard des carbonyles peu actifs, on pouvait envisager d'améliorer la préparation des zinciques en utilisant le diméthylformamide comme milieu réactionnel.

Au sein de ce solvant nous avons pu obtenir, en fait, une production commode d'organozinciques au départ des bromures d'alcoyles. La réaction est amorcée par addition d'un peu d'iode. La qualité et l'état physique du zinc conditionnent les rendements. Avec du zinc électrolytique en poudre et le bromure de méthyle, la conversion est quantitative. La réactivité des halogénures décroît quand la taille de l'alcoyle augmente. Quand la solution de bromure de méthylzinc est soumise à distillation sous pression réduite, le diméthylzinc distille avec le solvant, peut-être sous forme complexée, en laissant le bromure de zinc comme résidu fixe. Le distillat est incolore; il peut être redistillé à pression atmosphérique sans qu'il soit possible de séparer les deux constituants ni d'observer un palier de température.

On dissout, par barbotage, du bromure de méthyle dans une suspension agitée de 310 g de poudre de zinc électrolytique dans 275 ml de diméthylformamide, sans refroidir. On ajoute 7,8 g d'iode; on maintient à 50-60° tout en ajoutant très lentement 500 ml de diméthylformamide et en continuant l'introduction du bromure de méthyle jusqu'à

disparition du zinc. On titre par l'iode. Le rendement en bromure de méthylzinc est quantitatif. Selon le même procédé, on fait réagir le sulfate de méthyle en solution. Avec les bromures d'alcoyles supérieurs, on utilise un poids double de diméthylformamide par rapport au zinc et l'on amorce la réaction en présence de la totalité de l'halogénure.

La solution de bromure de méthylzinc obtenue ci-dessus est progressivement chauffée sous vide. Après dégazage, on sépare ce qui distille jusqu'à 63° sous 17 mm. On recueille ainsi environ 600 g d'un liquide incolore, mobile, qui représente une solution contenant 3 à 3,5 mol-g de diméthylzinc par kilogramme. En poursuivant la distillation, on obtient une seconde fraction (200 g environ) titrant 1,25 à 1,5 mol-g/kg, mais légèrement colorée. Le rendement de ces deux fractions est de 90 %.

En atmosphère inerte, les solutions de diméthylzinc ainsi préparées se conservent sans altération. Elles absorbent rapidement l'oxygène de l'air mais ne s'enflamment pas à son contact comme le ferait le diméthylzinc seul.

2. L'expérience nous a montré que le diméthylformamide exerçait également un effet ignifuge à l'égard d'autres liquides pyrophoriques, notamment les premiers termes des trialcoylboranes, et facilitait ainsi leur préparation.

Selon nos essais, la réaction d'échange entre l'organozincique mixte dans le diméthylformamide et le trifluorure de bore peut être effectuée par simple barbotage vers 90°. Elle est particulièrement satisfaisante pour obtenir les triméthyl- et triéthylboranes dont le bas point d'ébullition permet de séparer par simple distillation le produit formé.

On fait barboter dans la solution du bromure d'alcoyle-zinc correspondant portée à 90-95° du trifluorure de bore gazeux (environ 135 % de la théorie). On maintient à 90-95° pendant 1 h à 1 h 30 mn. Le triméthylbore, qui se sépare au fur et à mesure de sa formation, est condensé à — 50, — 60°. Le triéthylbore est distillé en fin de réaction à travers une courte colonne à rectifier; le rendement est alors pratiquement quantitatif par rapport au bromure d'éthylzinc mis en jeu. Pour séparer le tripropylbore, on dilue par l'eau et extrait par un solvant.

Pour préparer le tributylbore, il s'est révélé avantageux d'effectuer la réaction à 55-60° en utilisant une quantité de trifluorure de bore en fort excès (6 M) et en portant le temps de réaction à 24 h. Le tributylbore est également séparé par extraction en présence d'eau.

Toutes les opérations qui précèdent ont été conduites en atmosphère inerte. Elles se sont rapidement prêtées à des unités opératoires importantes, de l'ordre d'une centaine de kilogrammes, sans d'autres problèmes que ceux de la manipulation propre des trialcoylboranes finalement obtenus, c'est-à-dire de liquides spontanément inflammables en présence d'air.

(1) E. C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4791.
(2) R. Koster, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 371.
(3) E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4163.
(4) E. Krause et R. Nitsche, *Ber.*, 54, 1921, p. 2784.
(5) E. Frankland et B. F. Duppa, *Ann.*, 115, 1860, p. 319; E. Frankland, *Ann.*, 124, 1862, p. 129.
(6) E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 9, 1911, p. I à XXVI.
(7) A. Job et R. Reich, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 33, 1923, p. 1414.
(8) C. R. Noller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 594.
(9) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1229.

(*Centre de Recherches*, 102, *route de Noisy, Romainville.*)

MINÉRALOGIE. — *Présence d'un nouveau type de chlorite dans les « bauxites » de Saint-Paul-de-Fenouillet (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de M^lle^ **Simonne Caillère**, M. **Stéphane Hénin** et M^lle^ **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Wyart.

L'un des constituants essentiels des « bauxites » de Saint-Paul-de-Fenouillet, est une chlorite alumineuse d'un type nouveau comportant deux couches dioctaédriques.

Les « bauxites » de la région de Saint-Paul-de-Fenouillet, que nous avons étudiées, diffèrent nettement des minerais d'aluminium du midi de la France [1], [2]. Ce sont des matériaux très durs, peu pisolitiques, dont la couleur varie du blanc grisâtre, au vert et au rouge brunâtre, et qui, par broyage, donnent une poudre onctueuse au toucher.

L'examen, à l'aide des rayons X, montre que le constituant essentiel de tous les échantillons est une phyllite dont l'équidistance principale de 14,2 Å conserve le même écartement par immersion dans l'eau glycérolée. Après chauffage à 550° le diagramme présente un renforcement très notable de la raie de grand écartement. Ce comportement est bien celui d'une chlorite. La mesure de l'équidistance correspondant à 060 est de 1,50 Å au lieu de 1,53 Å dans les chlorites trioctaédriques normales (par exemple pour les shéridanites). Ce résultat laisse supposer qu'il s'agit d'un minéral dioctaédrique dont les caractéristiques ont été prévues par G. W. Brindley [3].

Dans les échantillons colorés, cette chlorite est associée à un hydroxyde d'alumine, le diaspore, légèrement ferrifère; par contre, elle est presque l'unique constituant de l'échantillon blanc grisâtre.

Les spectres infrarouges [4] de la pâte, partie essentielle de ces échantillons, sont presque identiques; ils montrent une grande zone d'absorption sur laquelle apparaissent un ou deux maximums peu accusés vers 1040 et 1010 $cm^{-1}$, une bande assez profonde vers 740 $cm^{-1}$ et une petite bande vers 800 $cm^{-1}$. Ce spectre est très voisin de celui de plusieurs chlorites, mais la grande zone d'absorption est nettement déplacée vers les faibles longueurs d'ondes. Sur ce diagramme fondamental, qui est celui de l'échantillon blanc grisâtre dont la nature chloritique se trouve ainsi confirmée, se greffent, dans les spectres des autres échantillons, quelques petites bandes souvent peu marquées appartenant à d'autres phyllites ou au diaspore; ce dernier constituant est généralement localisé dans les pisolites brun rosé ou blancs.

L'analyse chimique de l'échantillon blanc a donné les résultats suivants.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 29,5 | $MgO$ | Traces |
| $Al_2O_3$ | 52 | $TiO_2$ | 1,2 |
| $Fe_2O_3$ | 0,5 | $P_2O_5$ | 1 |
| $FeO$ | 0,3 | $H_2O$ | 13,9 |
| $CaO$ | 1,6 | | |
| | | | 100,00 |

qui montrent immédiatement que la chlorite qu'il renferme est une phyllite purement alumineuse. Si l'on utilise le phosphore pour calculer un phosphate de calcium de type apatite et qu'on exprime le titane à l'état d'oxyde, comme il est généralement admis de le faire, les impuretés peuvent se résumer à 2,20 % d'apatite, 1,2 % de $TiO_2$.

Avec les éléments restants on peut faire une chlorite dont la formule structurale est approximativement la suivante :



$$(Si^{2.70}\,Al^{1.30})\,(Al^{2.15})\,(Al^{2.15}\,Fe^{0.05}_{3+}\,Fe^{0.02}_{2+})\,O^{14}$$

pour le minéral déshydraté. L'aluminium en excès a été réparti arbitrairement entre les deux couches octaédriques. Notons aussi que si de petites quantités de diaspore existent, le fait d'enlever quelques pour-cent d'alumine nécessaires à la constitution de cet hydroxyde aurait pour résultats de renforcer le caractère dioctaédrique du silicate.

Il s'agit d'une prochlorite (5) dont l'aluminium est le constituant principal; il forme environ le tiers des couches tétraédriques et la presque totalité des couches octaédriques. Le minéral renferme donc deux couches dioctaédriques et se différencie ainsi des autres chlorites déjà connues. L'examen microscopique montre dans une masse cryptocristalline des agrégats lamellaires plus biréfringents que les chlorites. On observe des teintes de polarisation jaunes et jaune orangé. L'indice moyen des paillettes est 1,587, elles ont une extinction droite et un allongement négatif. La densité mesurée sur la poudre est de 2,63.

La courbe thermique différentielle, qui présente un grand crochet endothermique vers 550° et un phénomène exothermique dédoublé vers 850° et 870°, ressemble à celle de la kaolinite. Cependant l'étude thermopondérale caractérise bien une chlorite; elle met en évidence deux départs d'eau, le premier à 440°, le second à 540° qui correspondent respectivement à 9,5 et 3,5 % de perte de poids.

Cette nouvelle chlorite, purement alumineuse, permet d'interpréter la teneur très élevée en alumine de cette « bauxite » et explique la difficulté rencontrée pour extraire l'aluminium qu'elle contient (6).

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) S. Caillère et Th. Pobeguin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 288.

(2) S. Caillère et Th. Pobeguin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 137.

(3) G. W. Brindley, *in* G. Brown, *X-ray Identification and crystal Structures of Clay Minerals*, London, 1961, p. 274-275.

(4) Effectués à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer 21 », étalonné en nombres d'ondes.

(5) J. Orcel, S. Caillère et S. Hénin, *Min. Mag.*, 29, n° 211, 1950, p. 329-340.

(6) J. de Lapparent, *Les bauxites de la France méridionale* (*Mémoires, Carte géologique détaillée de la France*, Imprimerie Nationale, Paris, 1930, p. 129-134).

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum*
et *Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne*,
*Département Infrarouge*.)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Glaciers actuels, limite des neiges persistantes et dépression quaternaire de la limite des neiges dans le massif du Karagöl (chaînes pontiques, Turquie).* Note (*) de MM. **Xavier de Planhol** et **Turgut Bilgin**, présentée par M. Jacques Bourcart.

1. On connaît depuis près d'un quart de siècle l'existence de formes glaciaires quaternaires dans le grand massif du Karagöl, entre la côte de la mer Noire et la haute vallée du Kelkit, au Sud d'Ordu et de Giresun. Les flancs Nord, Nord-Ouest et Est de cette lourde coupole basaltique, qui culmine à 3 107 m (1), portent plusieurs grands cirques en escalier, avec de petits lacs glaciaires, bien étudiés naguère par S. Erinç (2), qui avait fixé la limite quaternaire des neiges persistantes sur ces faces Nord et Est vers 2 600 m.

Passé beaucoup plus tôt que nous dans la saison, notre prédécesseur n'avait pu distinguer, parmi les neiges non encore fondues, les glaciers actuels que nous avons eu l'occasion d'étudier pendant la seconde quinzaine d'août 1961. Il avait fixé la limite actuelle des neiges persistantes au-dessus des plus hautes crêtes du massif, soit vers 3 100 m, comme plus à l'Est dans les régions de Trabzon et de Rize. Or les versants Nord-Ouest, Nord et Est comptent de très nombreux petits glaciers, nichés aux flancs des grands cirques quaternaires, dont les plus importants atteignent environ 2 ha et présentent des traces non équivoques de mouvement (avec à leur base des accumulations morainiques récentes qui témoignent d'une extension subactuelle plus importante), tandis que les plus petits, réduits en certains cas à de simples flaques de quelques dizaines de mètres carrés accrochées aux versants, n'en laissent voir aucune, bien qu'ils contiennent des éboulis incorporés. La neige de l'hiver précédent avait totalement disparu de la surface le 23 août 1961 (après une année à enneigement plutôt inférieur à la normale, il est vrai, d'après les habitants de la région) et la plupart de ces appareils doivent se trouver, suivant les années, en totalité dans la zone d'ablation ou en totalité dans la zone d'alimentation, répondant aux oscillations climatiques par de simples variations d'épaisseur.

La tache glaciaire la plus basse (épais culot de glace morte au niveau du lac contenu dans le grand cirque Nord-Ouest) a été observée à 2 650 m. Mais la quasi-totalité des flaques se tenait entre 2 800 et 2 900 m, en contrebas d'une ligne de crêtes qui, à l'exception de deux boursouflures sommitales, ne dépasse guère 2 900 m. La base du glacier mobile du cirque Nord-Ouest, en contrebas du sommet principal du massif, doit se situer vers 2 850 m, tandis qu'il s'individualise vers 2 950 m aux dépens de la paroi rocheuse. Ces données nous conduisent à fixer

vers 2 850 m la limite réelle actuelle des neiges persistantes sur le versant Nord. Il n'existe aucun glacier sur le grand plateau du versant Sud, pas plus qu'il n'y a existé de glaciers quaternaires, et la limite climatique théorique ne peut être évaluée de façon précise.

2. Les conditions climatiques qui expliquent cette limite anormalement basse sont aisément discernables. Plus que l'abondance des précipitations (connues seulement dans la zone côtière et qui doivent sans doute diminuer en altitude, d'après nos impressions, au-dessus d'un optimum situé relativement bas) il faut faire intervenir l'extrême nébulosité estivale, qui limite au maximum les effets du réchauffement diurne sur tout le versant Nord. En régime estival normal, après un refroidissement nocturne qui laisse le ciel clair, les nuages montent de la mer Noire vers le milieu du jour et recouvrent tout le versant Nord à partir de midi ou 1 h de l'après-midi. Mais lorsque le refroidissement nocturne est insuffisant règne le temps « çürük » (pourri), où la mer de nuages recouvre en permanence tout le versant Nord, à peine interrompue parfois par quelques brèves éclaircies au début de la matinée. Nous avons observé deux périodes de domination respective de ces deux types de temps, qui alternent assez régulièrement au cours de l'été d'après les habitants. Au total la proportion de ciel clair pendant l'été ne doit pas dépasser 1/4.

3. On doit par ailleurs souligner l'extraordinaire faiblesse de l'écart (200 à 250 m) existant ainsi entre la limite actuelle et la limite quaternaire des neiges persistantes, que nous fixons vers 2 650 m, sans retouche notable aux observations d'Erinç. Le fait est d'autant plus remarquable qu'il s'agit d'une région très arrosée et où l'écart aurait dû être relativement considérable, par contraste avec les régions arides à écart plus faible, selon la loi de Machatschek ([3]). L'écart moyen est encore fixé à 7-800 m dans la dernière synthèse régionale pour le Proche-Orient, celle de Butzer ([4]). Rappelons toutefois les récentes observations de Klaer au Liban ([5]), qui possède encore un petit glacier actuel (dans un fond de doline, il est vrai, à quelques dizaines de mètres au-dessous de la crête) mais n'a pas de formes glaciaires quaternaires, et où la dépression quaternaire de la limite des neiges (2 à 300 m au grand maximum) est comparable avec la nôtre. Il ne peut s'agir dans les deux cas que d'un net soulèvement post-glaciaire, auquel on a d'ailleurs déjà eu recours pour expliquer l'écart déjà anormalement faible, mais cependant nettement plus élevé que le nôtre (de l'ordre de 500 m), dans les secteurs plus orientaux des chaînes pontiques ([6]).

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) Toutes les altitudes sont données d'après la nouvelle carte turque au 1/25 000e.

([2]) S. Erinç, *Glazialmorphologische Untersuchungen im nordostanatolischen Randgebirge*, Publications de l'Institut de Géographie de la Faculté des Lettres d'Istanbul, 1945; *Eiszeitliche Formen und gegenwärtige Vergletscherung im nordostanatolischen Randgebirge*, *Geologische Rundschau*, 1949, p. 75-83.

(3) F. Machatschek, *Zeitschrift für Gletscherkunde*, 8, 1913-1914, p. 104-128.

(4) K. W. Butzer, *Quaternary Stratigraphy and Climate in the Near East*, *Bonner Geographische Abhandlungen*, n° 24, 1958, p. 43.

(5) W. Klaer, *Zeitschrift für Geomorphologie*, 1957, p. 57-70; *Deutscher Geographentag*, Berlin, 1959, p. 204-210.

(6) Erinç, *loc. cit.*

*(Institut de Géographie, Faculté des Lettres et des Sciences humaines, Nancy.)*
*(Institut de Géographie, Faculté des Lettres, Istanbul.)*

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Appareil pour l'étude de la variation diurne de l'épaisseur d'eau condensable de l'atmosphère.* Note (*) de M. **Mohsen Alavinejad**, présentée par M. Jean Lecomte.

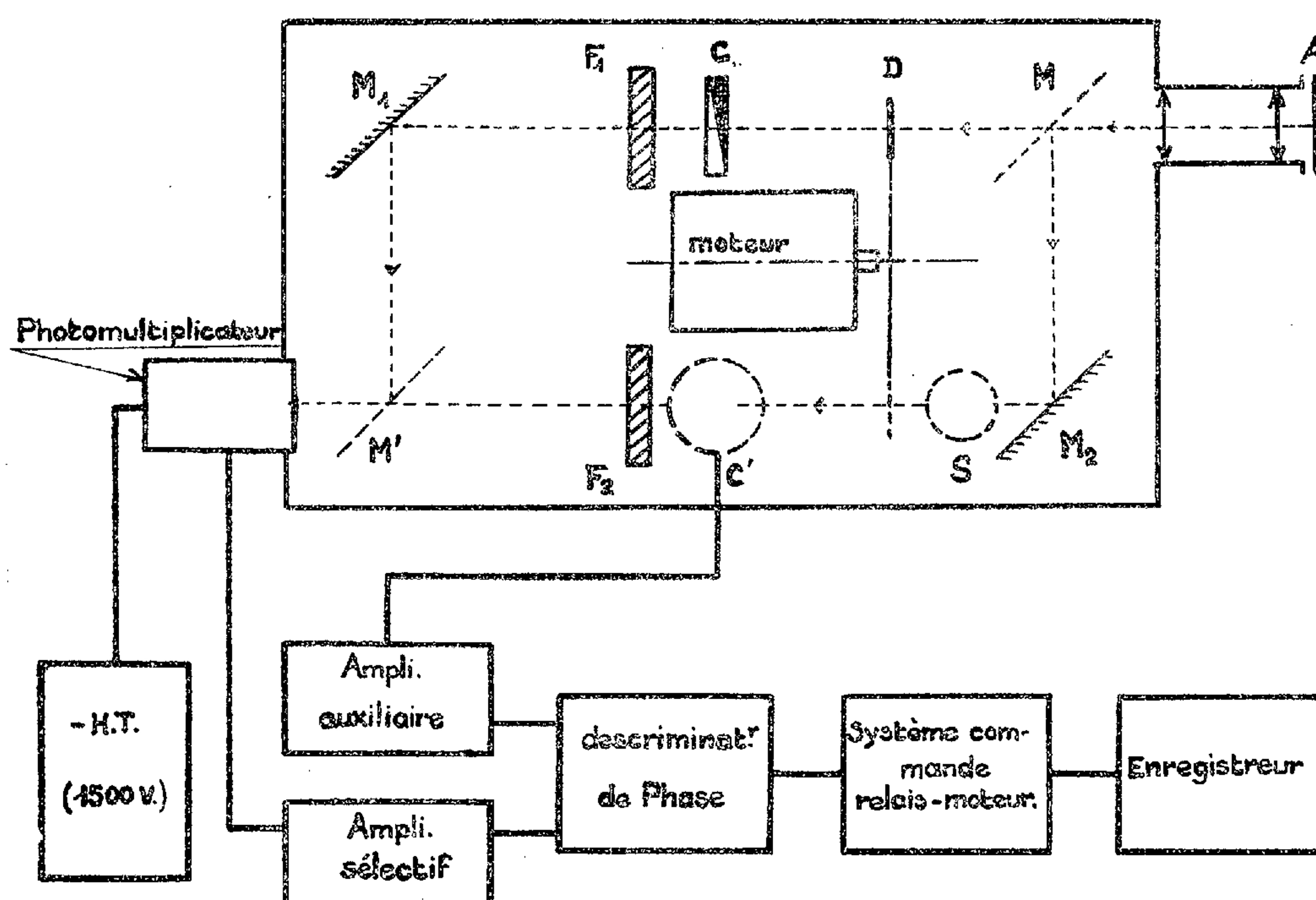
L'instrument réalisé, basé sur les propriétés absorbantes de la vapeur d'eau dans la région infrarouge, est capable d'effectuer les mesures en utilisant le Soleil ou la Lune comme source de lumière; on peut ainsi étudier la variation de la vapeur d'eau en 24 h et, en particulier, les phénomènes de condensation nocturne.

En 1954, A. et E. Vassy ont réalisé un instrument de mesure utilisant les propriétés absorbantes de la vapeur d'eau dans la bande $\rho$, $\sigma$, $\tau$ (9 300-9 500 Å) [1]. Il s'agissait d'un instrument de zéro, perfectionnement d'un ancien appareil à lectures directes [2]. Le but du présent travail est d'abord de rendre l'appareil plus sensible, afin de pouvoir utiliser la Lune comme source d'énergie, ensuite de pouvoir travailler, avec le même instrument, sur le Soleil pendant la journée, et sur la Lune pendant la nuit, de façon à étudier le cycle complet des phénomènes de condensation. Les éclairements du Soleil et de la Lune étant dans le rapport $7,5.10^5$ à 1, ce problème comportait donc de sérieuses difficultés.

Au point de vue optique, nous noterons à l'entrée, l'addition d'un système optique destiné à focaliser l'énergie lumineuse, et nous avons fait en sorte que le rayonnement arrive normalement sur la photocathode. De plus un système de sténopé, également ajouté, nous permet de diriger soigneusement l'axe optique de l'appareil.

La lumière en provenance de l'astre (*fig.* 1), après avoir traversé, dans le cas du Soleil, un filtre neutre A affaiblissant placé à l'entrée, tombe sur une lame semi-transparente M, qui la divise en deux faisceaux. Le faisceau réfléchi est dirigé sur un miroir $M_2$ qui le renvoie sur le récepteur d'énergie, après lui avoir fait traverser un filtre interférentiel $F_2$ isolant la région spectrale, entourant la bande $\rho$, $\sigma$, $\tau$. Ce faisceau est donc celui dont l'intensité variera avec la quantité de vapeur d'eau; $M'$ est une seconde lame semi-transparente. Le faisceau transmis par M traverse un coin photométrique C en verre neutre taillé, et qui peut coulisser le long de son axe, de sorte que son facteur de transmission varie de façon linéaire en fonction du déplacement. La lumière traverse ensuite un filtre interférentiel $F_1$ qui isole une région spectrale autour de 8 800 Å, non absorbée par la vapeur d'eau. Le faisceau est ensuite envoyé par le miroir $M_1$ et la lame $M'$ sur le récepteur. Un disque modulateur denté D entraîné par un moteur tournant à 2 800 t/mn permet de masquer l'un des deux faisceaux, tandis que l'autre se trouve démasqué. Un photomultiplicateur à 10 étages sert de récepteur d'énergie. Il est suivi d'un amplificateur sélectif spécial à quatre étages réalisé au laboratoire. Après filtrage,

la composante périodique de fréquence 520 Hz du courant fourni par le photomultiplicateur est amplifiée, puis elle entre dans un discriminateur de phase, qui sépare les deux alternances correspondant aux deux voies optiques. On aboutit ainsi à un courant continu dont le sens et l'amplitude sont fonction de la quantité d'énergie de chacun des deux faisceaux lumineux tombant sur le photomultiplicateur. Le courant continu sortant du discriminateur de phase alimente un relais polarisé sensible au sens du courant d'excitation. Une cellule auxiliaire C′ placée au voisinage d'une des deux voies, reçoit d'une source lumineuse auxiliaire S la lumière




interrompue par le disque modulateur. Cette cellule va donc fournir un courant périodique de fréquence identique au courant sortant du photomultiplicateur en phase avec la voie 9 400 Å.

La tension obtenue après amplification (deux étages) du courant sortant de la cellule est utilisée comme référence de phase dans le discriminateur.

Dans le but de conserver au système discriminateur de phase toute la sensibilité désirable, malgré les variations importantes d'énergie reçue par le photomultiplicateur, il est nécessaire de stabiliser le mieux possible l'amplitude du signal de référence; ce but a été atteint au moyen d'un stabilisateur de tension, utilisant des tubes régulateurs à cathode froide.

Le relais polarisé, dont le fonctionnement est déterminé par le discriminateur, commande à son tour la mise en marche du moteur, lié au déplacement du coin photométrique placé devant la voie 8 800 Å. Le sens du

déplacement du relais provoque une rotation du moteur dans un sens tel qu'il compense la diminution ou l'augmentation d'énergie de ce faisceau.

L'appareil ainsi mis au point a subi les contrôles de fidélité et de sensibilité nécessaires. Il a permis d'obtenir des enregistrements donnant l'épaisseur d'eau condensable de l'atmosphère pendant la journée avec le Soleil, et pendant la nuit avec la Lune.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) A. et E. Vassy, *Sc. Proc. Inst. Ass. Meteo. Rome*, 1954, p. 215.

(2) A. et E. Vassy, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 158.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences de Paris.*)

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'action de la mitomycine C sur la caryocinèse végétale.* Note (*) de M. **Démètre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu**, **Marguerite Constantinesco**, et M. **Emmanuel Grigoresco**, présentée par M. René Souèges.

On sait que la mitomycine C est un antibiotique antitumoral isolé des cultures de *Streptomyces cæspitosus* ([1]), ([2]), ([3]), qui agit comme les cytostatiques alkylants sur la synthèse de l'acide désoxyribonucléique, en pertubant les divisions mitotiques ([4]), ([5]), ([6]), ([7]).

Dans une Note antérieure ([8]) nous avons établi que les alcaloïdes puriques, en concentrations faibles, sensibilisent la caryocinèse végétale à l'action des cytostatiques alkylants. Il nous a paru donc intéressant de vérifier si la caféine sensibilise aussi la mitose des plantes ayant subi l'action de la mitomycine C. Dans ce but et dans des conditions identiques à celles des expériences antérieures, nous avons suivi l'action de la mitomycine C sur les racines de Blé, en présence et en absence de la caféine.

Les racines de Blé introduites dans une solution de mitomycine C (Kyowa-Tokio) à la concentration de 0,33-6 μg/ml, ralentissent leur allongement. La diminution de la croissance des radicelles est plus accentuée aux doses supérieures de mitomycine C (2-6 μg/ml) et plus faible aux concentrations inférieures (0,33-2 μg/ml). Ensuite, les racines placées dans un milieu sans mitomycine C reprennent leur allongement normal si le traitement par cet antibiotique n'a pas été trop long.

L'examen microscopique des pointes des racines soumises à l'action de la mitomycine C montre que cet antibiotique exerce plutôt une influence mitodépressive que chromatoclasique ([10]). La décroissance de l'activité cinétique s'accentue au fur et à mesure que la concentration augmente.

Les altérations chromosomiques sont très rares et elles se traduisent, quelquefois et seulement aux doses fortes (2-6 μg/ml) par des ruptures des chromosomes; le plus souvent les chromosomes, sous l'influence de la mitomycine C, deviennent plus minces par rapport aux témoins.

Les racines de Blé placées dans une solution de mitomycine C à la concentration de 0,3-0,5 μg/ml additionnée de caféine (200 μg/ml) cessent de s'allonger et, après un séjour de 24 h dans cette solution, elles ne reprennent plus leur croissance par passage dans l'eau courante.

L'examen microscopique des racines maintenues 24 h dans cette solution révèle que toutes les caryocinèses sont altérées. Les effets principaux sont la fragmentation des chromosomes, l'apparition des ponts anaphasiques et des noyaux de formes aberrantes (*fig.* 1). Dans les premières 24 h d'action on constate aussi l'arrêt des mitoses, effet intense et prolongé. Il faut souligner aussi que les nucléoles deviennent très volumineux sous l'action de la mitomycine C.

Rappelons que ces effets caractérisent l'action des agents alkylants sur la mitose animale ([9]).

Comparant les effets produits dans les méristèmes radiculaires de Blé par la mitomycine C en présence de la caféine, on constate qu'ils sont tout à fait analogues à ceux qui ont été observés et décrits par nous ([7]) dans les racines de Blé soumises à l'action combinée de certains cytostatiques alkylants et de la caféine.

Conformément aux résultats obtenus, il est possible de ranger la mitomycine C dans le groupe des cytostatiques alkylants.

Dans une autre série d'expériences nous avons étudié, en fonction du temps exprimé en heures, et de la concentration en mitomycine C et caféine, le moment de l'apparition des premières modifications des mitoses et leur évolution ultérieure. Les résultats se traduisent comme il suit :

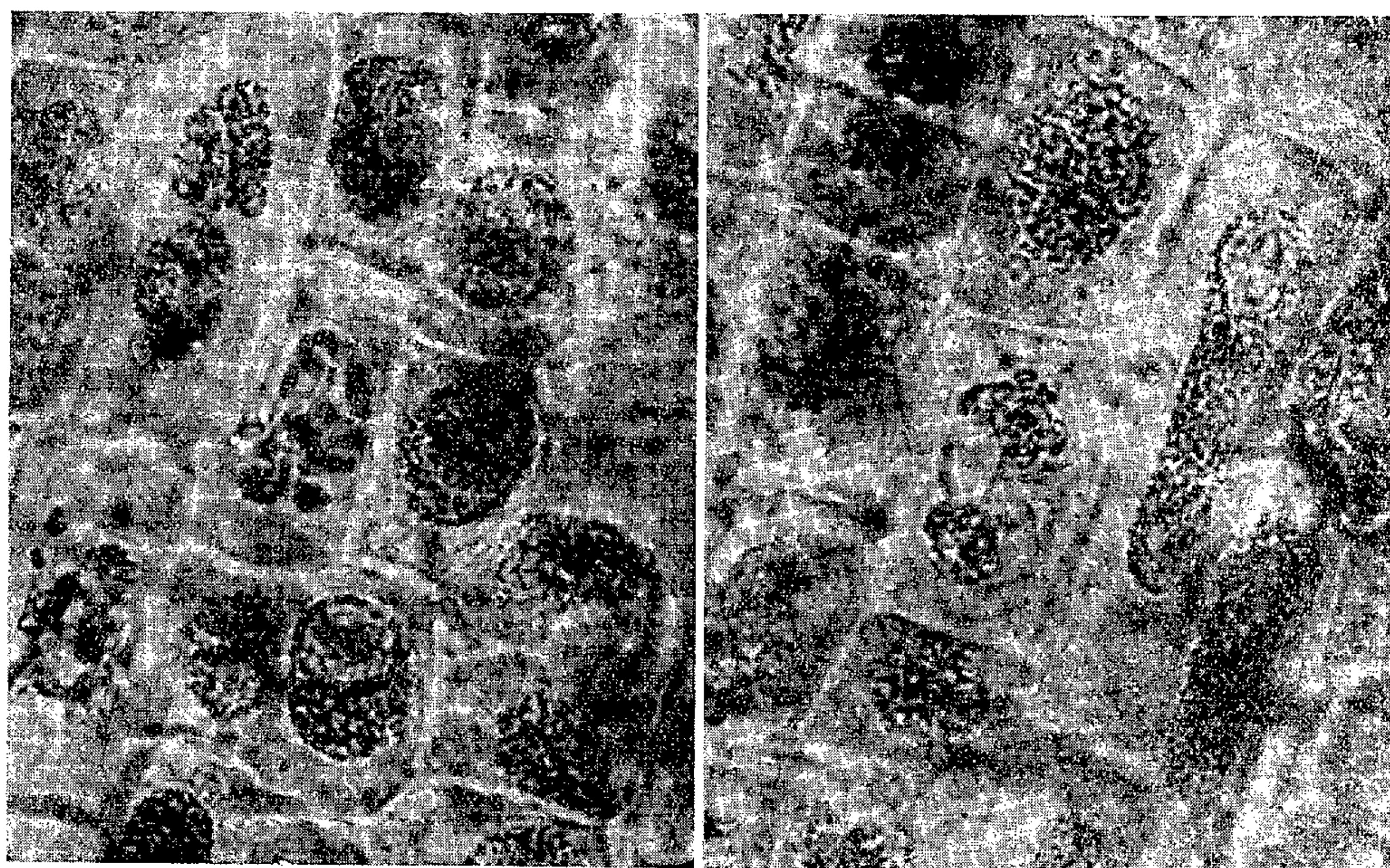
| Concentration de la solution en µg/ml | | Heures de traitement des racines et les modifications produites. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| de mitomycine. | de caféine. | 3. | 6. | 9. | 12. | 24. | 36. | 48. | 72. | 96. |
| 8 | 200 | ± | + | + | +· | +· | × | × | × | × |
| 4 | 200 | o | ± | + | +· | +· | × | × | × | × |
| 2 | 200 | o | ± | + | + | +· | × | × | × | × |
| 1 | 200 | o | o | ± | + | +· | × | × | × | × |
| 0,5 | 200 | o | o | o | + | + | +· | +· | × | × |
| 0,4 | 200 | o | o | o | ± | + | +· | +· | × | × |
| 0,2 | 200 | o | o | o | o | ± | + | + | +· | × |
| 0,05 | 200 | o | o | o | o | ± | ± | ± | ± | ± |
| 0,01 | 200 | o | o | o | o | o | o | ± | ± | o |
| 0,4 | 200 | o | o | o | ± | + | +· | +· | × | × |
| 0,4 | 100 | o | o | o | o | ± | ± | ± | ± | ± |
| 0,4 | 50 | o | o | o | o | o | ± | ± | ± | o |

o, divisions mitotiques normales;
±, divisions faiblement altérées à côté de cinèses intactes;
+, toutes les mitoses altérées;
+·, divisions mitotiques rares mais altérées, noyaux de formes aberrantes souvent fragmentés;
×, aucune mitose, des cellules sans noyaux.

L'examen de ce tableau révèle les constatations suivantes : 1° Pour une concentration constante en caféine, la durée du séjour des racines dans la solution de mitomycine C capable de provoquer l'apparition de premières altérations des figures mitotiques est d'autant plus courte que la concentration en mitomycine C est plus grande; 2° Pour une concentration constante en mitomycine C et pour des quantités décroissantes de caféine, l'activité chromatoclasique diminue.

*Conclusions générales* : 1° La caféine, en concentrations faibles, sensibilise les divisions mitotiques des racines de Blé à l'action de la mitomycine C. 2° Les altérations des cinèses produites chez les végétaux par la mitomycine C, en présence de la caféine, sont identiques à celles qui sont

provoquées, dans les mêmes conditions, par certains cytostatiques alkylants. 3° Nos recherches nous ont permis de mettre au point une méthode phytobiologique de contrôle de l'activité cytostatique de la mitomycine C. 4° Le procédé employé par nous de sensibiliser les cellules méristématiques des racines de Blé par les doses faibles de caféines peut être utilisé avec succès dans les recherches de chimiothérapie anticancéreuse afin de découvrir des cytostatiques ayant pour point d'attaque la synthèse de l'acide désoxyribonucléique.



*a* *b*

Fig. 1. — Vue d'ensemble des images mitotiques des méristèmes radiculaires de Blé, altérées après 24 h de développement dans une solution de mitomycine C (0,4 μg/ml) additionnée de caféine (200 μg/ml).

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) T. HATA, A. MATSUMAE, K. OWADA et N. SANO, *Chemotherapy*, 4, 1956, p. 295.

(2) I. USUBUCHI, *Chemotherapy*, 5, 1957, p. 222.

(3) S. SHIBA, I. ITO, T. TAGUCHI et A. AKAGI, *Chemotherapy*, 6, 1958, p. 212.

(4) A. RAVINA et PH. ELOY, *Presse médicale*, 68, 1960, p. 1360.

(5) S. SHIBA, A. TERAWAKI, T. TAGUCHI et J. KAWAMATA, *Nature*, 183, 1959, p. 1056.

(6) G. WEINBAUM, T. HOSADA, T. SHIIO et B. MARUO, *Ve Congrès international de Biochimie*, Moscou, 1961, p. 155.

(7) E. REICH, A. J. SHATKIN et E. L. TATUM, *Ve Congrès international de Biochimie*, Moscou, 1961, p. 163.

(8) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1061.

(9) P. DUSTIN Jr., *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, Masson et Cie, Paris, 1956, p. 189.

(10) Sous la désignation des modifications chromatoclasiques proposée par R. Truhaut et G. Deysson (*Bull. Cancer*, 44, 1957, p. 221) nous entendons toutes les modifications de la mitose produites par les agents alkylants.

(*Institut de Recherches pharmaceutiques, rue Av. Sânâtescu, 48, Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution et localisation des stérols dans les pseudophylles du Pin maritime.* Note (*) de M. **Roger David**, Mmes **Colette Bernard-Dagan** et **Colette Callède-Sieuzac**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'accroissement de la taille des volumineuses inclusions soudanophiles des pseudophylles du Pin maritime au cours de leur vie est probablement dû à un enrichissement de ces inclusions en stérols libres ou combinés.

Nous avons signalé précédemment (1) la présence, dans les divers tissus des pseudophylles, d'inclusions soudanophiles de taille très variable. On sait que le rouge Soudan III colore à la fois les composés terpéniques (essence et résine) et les composés lipidiques; pour les pseudophylles ceux-ci sont notamment représentés par les acides gras libres et les acides gras combinés. Nous avons été amenés à conclure que les gouttes les plus fines étaient probablement des monoterpènes ou des acides gras libres et que les acides diterpéniques se trouvaient exclusivement dans la lumière des canaux sécréteurs.

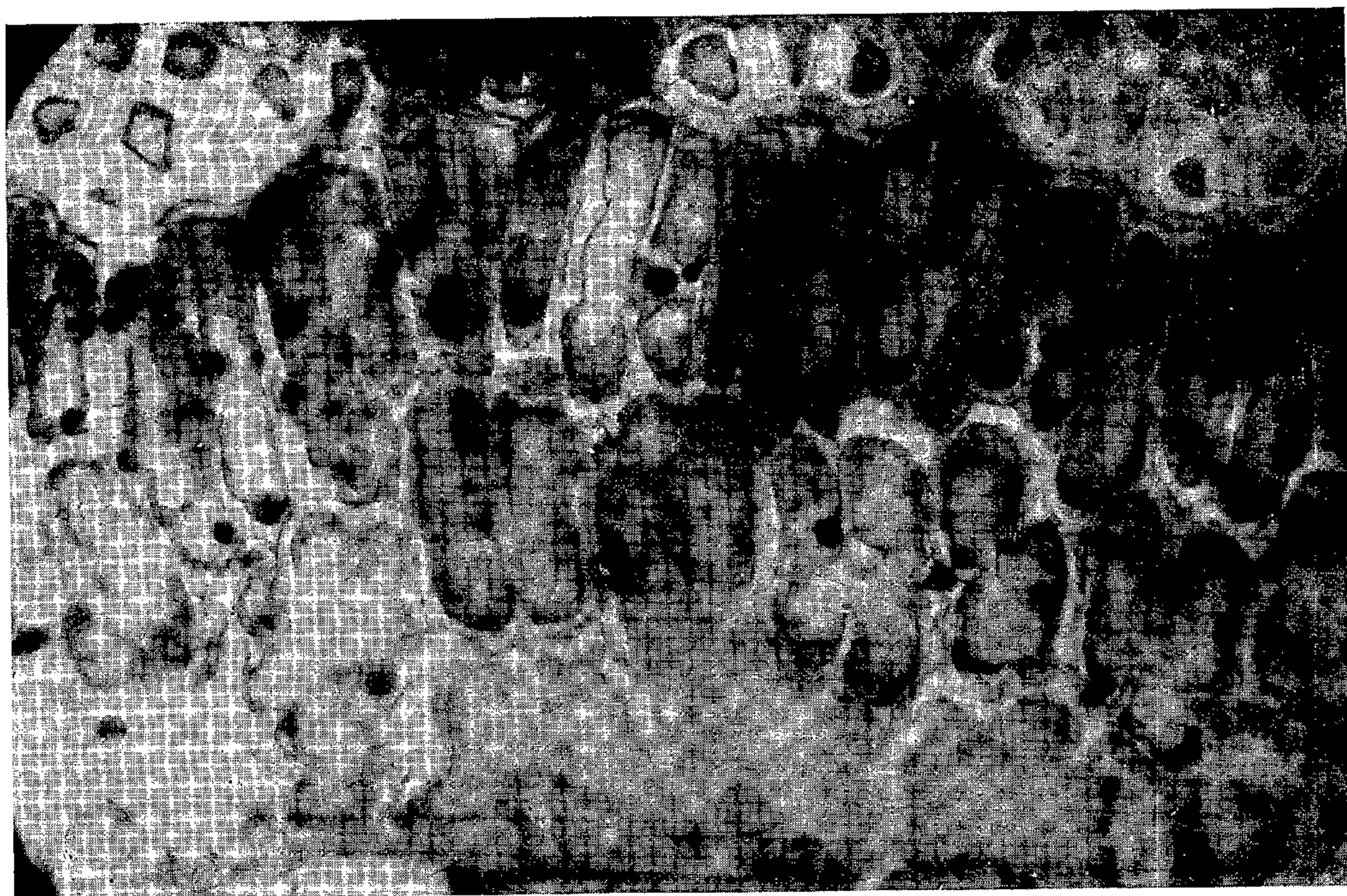
Il restait à préciser la nature des inclusions les plus volumineuses localisées dans le parenchyme chlorophyllien; ces inclusions sont insolubles dans l'alcool à 90 et à 70° et dans la solution de chloral à 71 %, elles peuvent donc être des esters d'acides gras.

Nous avons remarqué que la taille de ces inclusions s'accroît au fur et à mesure que les feuilles vieillissent (*fig.* 1).

Or, l'analyse chimique montre (2) que le taux des acides gras combinés, après une élévation rapide au cours des premiers mois de la vie des pseudophylles (3), varie par la suite dans les mêmes limites, quel que soit l'âge des organes (4).

Donc, l'accroissement de la taille des inclusions doit être provoqué par l'accumulation, à côté des acides gras combinés, de substances qui peuvent être, soit libres, soit associées à ces composés : en particulier des stérols. C'est pourquoi nous avons étudié les variations de la teneur en stérols totaux des pseudophylles au cours de leur vieillissement. Les résultats des analyses effectuées nous ont permis d'établir le graphique ci-contre (*fig.* 2).

Ces résultats soulignent l'existence d'une évolution mensuelle des quantités de stérols présentes dans les feuilles, tout à fait comparable pour la première et la deuxième année : minimum très bas en juin, premier maximum en octobre et un autre, beaucoup plus marqué, en mai. Cependant, tandis que la valeur des minimums est sensiblement la même pour les deux années (20,6 et 31,0 mg par rapport à 100 g de matière fraîche), les maximums sont au contraire très différents : 32 mg par rapport à 100 g de matière fraîche au début de la formation des feuilles en mai,



A.



B.

Fig. 1. — Coupes effectuées dans des pseudophylles de première année (A) et de seconde année (B), photographiées après coloration au rouge Soudan III. On remarque que le nombre des grosses inclusions soudanophiles est plus élevé et leur taille plus grande dans le parenchyme chlorophyllien des pseudophylles de seconde année.

148 mg à la fin de la première année et 216 mg à la fin de la seconde année. De même, les quantités moyennes présentent un écart très important : 67 mg pour la première année et 156 mg pour la seconde, ce qui met en évidence une très forte accumulation de stérols dans les pseudophylles au fur et à mesure qu'elles vieillissent.

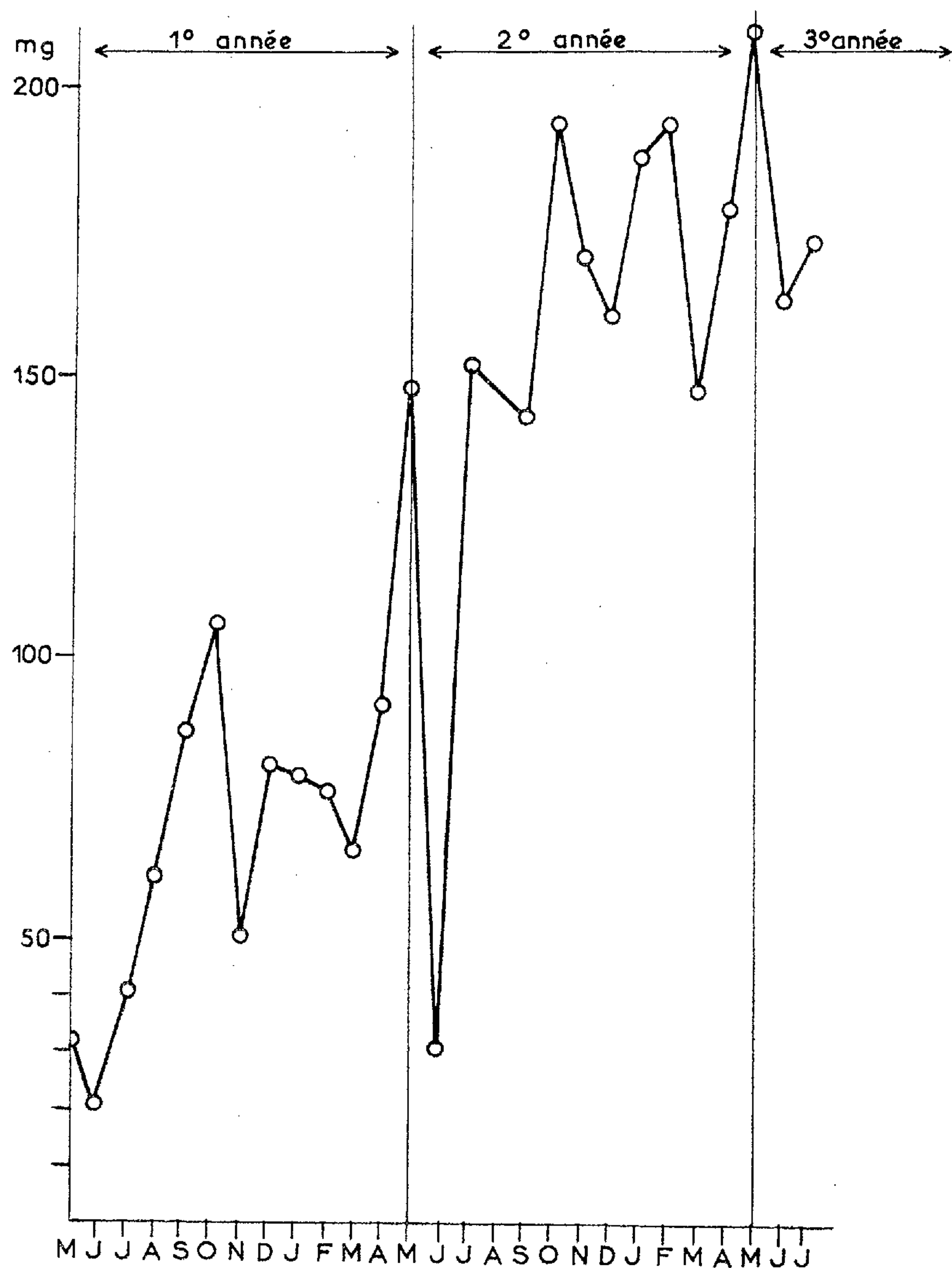



Fig. 2. — Variations de la teneur des pseudophylles en stérols totaux pendant les deux premières années de leur vie. En abscisses, les divers mois de chaque année; en ordonnées, la teneur des feuilles exprimée en milligrammes pour 100 g de matière fraîche.

Donc, sauf pendant les premiers mois de leur vie au cours desquels les pseudophylles s'enrichissent à la fois en acides gras combinés et en stérols, le vieillissement des feuilles s'accompagne d'une accumulation importante de stérols non concomitante d'une élévation du taux des acides gras

combinés. L'évolution des inclusions soudanophiles qui atteignent des dimensions importantes peut, de ce fait, s'expliquer de la manière suivante : l'augmentation de leur volume au cours des premiers mois de la vie de la feuille proviendrait d'un enrichissement à la fois en acides gras et en stérols, leur accroissement ultérieur serait dû seulement à une accumulation de stérols, libres ou combinés aux acides gras.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) R. David, C. Bernard, M. Duquerois, P. Guédon et J. Angeli, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 715.

(2) C. Bernard-Dagan, *Contribution à l'étude de l'oléorésinogenèse : l'évolution des principaux glucides, lipides et résines, au cours de la vie des pseudophylles du Pin maritime* (*Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1958).

(3) La teneur en acides gras combinés, qui est de 0,43 méquiv par rapport à 100 g de matière fraîche au début de la formation des feuilles, atteint 2,07 méquiv au mois de décembre de la première année.

(4) Maximum en février : 2,80 méquiv environ et minimum en septembre : 1,80 méquiv.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la répartition des hydrates de l'oxalate de calcium chez les végétaux.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **René Strauss**, présentée par M. Paul Pascal.

On a examiné à l'aide de rayons X, un certain nombre de végétaux appartenant le plus souvent à des familles assez éloignées au point de vue systématique, afin d'étudier la répartition des divers hydrates de l'oxalate de calcium dans les différentes espèces.

La plupart des essais ont porté sur des feuilles séchées à l'air, pulvérisées ou découpées en une lamelle placée directement sur le porte-échantillon tournant d'une chambre Seeman-Bohlin, dont la surface utile n'est que de quelques millimètres carrés. En utilisant les rayons monochromatiques $K_\alpha$ du cuivre, le temps de pose sous 50 kV et 3 mA est alors d'environ 4 h. Toutefois, les échantillons ont parfois été prélevés sur des organes frais, tels que la tige de *Nopalxochia ackermanii*, la première et la deuxième feuille à partir de l'extérieur du bulbe d'*Allium cepa.*

Les diagrammes 1 et 2 des hydrates à 1 et 2,25 $H_2O$, obtenus à partir des végétaux sont souvent aussi nets et aussi riches en raies que ceux des substances chimiques qui ont servi de référence, comme le montre la comparaison avec les données antérieures [1], des équidistances réticulaires déterminées suivant la même technique, relatives, entre autres, à *Citrus medica* et *Nopalxochia ackermanii.*

*Citrus medica* : 5,92 FF; 5,78 m; 4,77 ff; 4,64 fff; 4,52 f; 3,778 f; 3,641 FF; 3,400 ff; 3,105 ff; 3,002 f; 2,963 F; 2,911 f; 2,894 ff; 2,841 f; 2,523 ff; 2,494 m; 2,475 fff; 2,445 ff; 2,414 ff; 2,386 ff; 2,355 m; 2,346 m; 2,300 fff; 2,263 f; 2,253 ff; 2,208 f; 2,131 ff; 2,089 f; 2,074 m; 1,995 ff; 1,976 m; 1,958 fff; 1,949 f; 1,933 f; 1,922 fff; 1,911 fff; 1,889 f; 1,859 ff; 1,845 f; 1,824 ff; 1,812 ff; 1,793 f; 1,736 f; 1,699 fff; 1,690 ff; 1,639 ff; 1,622 fff; 1,589 ff; 1,578 fff; 1,556 fff; 1,547 ff; 1,526 fff; 1,512 fff; 1,502 ff; 1,484 ff; 1,474 fff; 1,457 ff; 1,443 fff; 1,406 fff; 1,394 ff; 1,382 fff; 1,372 fff; 1,340 ff; 1,328 fff; 1,305 ff; 1,238 fff; 1,215 fff; 1,184 ff; 1,174 fff; 1,161 fff; 1,153 ff.

*Nopalxochia ackermanii* : 8,73 ff; 6,17 FF; 4,42 F; 3,905 f; 3,678 ff; 3,584 fff; 3,393 fff; 3,161 ff; 3,092 m; 2,813 f; 2,774 FF; 2,676 fff; 2,422 f; 2,403 ff; 2,364 fff; 2,341 fff; 2,281 fff; 2,239 m; 2,208 ff; 2,188 fff; 2,118 m; 2,024 ff; 1,995 fff; 1,957 m; 1,896 f; 1,837 m; 1,796 fff; 1,786 ff; 1,759 fff; 1,749 ff; 1,739 ff; 1,693 ff; 1,577 ff; 1,564 ff; 1,499 f; 1,484 ff; 1,436 ff; 1,421 fff; 1,388 f; 1,371 fff; 1,349 fff; 1,337 ff; 1,328 fff; 1,319 f; 1,298 fff; 1,266 fff; 1,235 ff; 1,226 fff; 1,217 fff; 1,200 fff; 1,191 ff; 1,171 ff; 1,149 f.

Nous avons remarqué à la suite des précédents chercheurs [2] que le trihydrate ne se rencontre pas dans les plantes, ceci est en accord avec le fait que cet oxalate n'apparaît par voie chimique qu'en milieu très acide [3], à pH moindre que 2,5 ce qui est incompatible avec les conditions généralement réalisées dans les milieux végétaux, alors que dans ceux-ci, de pH 3 à 8, les hydrates inférieurs peuvent se former.

Le milieu biologique confère au dihydrate une stabilité particulière; les diagrammes caractéristiques sont en effet identiques, à plusieurs

années d'intervalle, pour le même échantillon de la feuille externe du bulbe d'*Allium cepa* et pour la tige de *Nopalxochia ackermanii*. La même obser-

| ESPÈCES VÉGÉTALES | Intensité des spectres 1 | 2 |
|---|---|---|
| GNETACEES. | | |
| *Ephedra distachya* L. | +++ | |
| *Ephedra helvetica* C. A. Mey | +++ | |
| LEMNACEES. | | |
| *Lemna polyrhiza* L. | +++ | + |
| COMMELINACEES. | | |
| *Tradescantia fluminensis* Vell. | + | +++ |
| *Tradescantia albiflora* Knuth. | +++ | + |
| *Tradescantia bengalensis* Hort. | +++ | + |
| *Tradescantia crassifolia* Cav. | + | +++ |
| *Tradescantia navicularis* Ortgies | ++ | ++ |
| *Zebrina purpusii* Brückn | | +++ |
| *Setcreasea purpurea* Boom. | + | +++ |
| *Setcreasea striata* Hort. | ++ | +++ |
| LILIACEES. | | |
| *Allium cepa* L. | | +++ |
| *Allium sativum* L. | | +++ |
| *Allium ascalonicum* L. | | +++ |
| PIPERACEES. | | |
| *Piper nigrum* L. | +++ | ++ |
| BEGONIACEES. | | |
| *Begonia rex* Putz. | | +++ |
| *Begonia fuchsioides* Hook. | | +++ |
| *Begonia schmidtiana* Regel. | | +++ |
| *Begonia cathayana* Hemsl. | | ++ |
| *Begonia* × *lucernoe* Wettst. | | +++ |
| *Begonia scandens* Sw. | | +++ |
| *Begonia undulata* Schott. | | +++ |
| *Begonia echinosepala* Regel. | | ++ |
| *Begonia sanguinea* Raddi. | | +++ |
| *Begonia angularis* Raddi. | | +++ |
| *Begonia incana* Lindl. | | + |
| RUTACEES. | | |
| *Citrus medica* L. | +++ | |
| *Citrus aurantium* L. | +++ | |
| *Citrus decumana* Murr. | +++ | |
| HIPPOCASTANACEES. | | |
| *Aesculus hippocastanum* L. | ++ | |
| LEGUMINEUSES. | | |
| *Bauhinia montana* L. | +++ | |
| *Cassia corymbosa* Lam. | + | |
| ARALIACEES. | | |
| *Hedera helix* L. | +++ | |
| *Aralia* × *Lizei* Hort. | ++ | |
| CACTACEES | | |
| *Nopalxochia ackermanii* (Haw) Kn. | | +++ |
| *Phyllocactus* × *Wrayi* Hort. | | +++ |
| *Nopalea dejecta* Salm-Dyck | +++ | ++ |
| *Opuntia brasiliensis* Haw. | +++ | + |
| *Mamillaria elongata* D.C. | | +++ |

| ESPÈCES VÉGÉTALES | Intensité des spectres 1 | 2 |
|---|---|---|
| MYRTACEES. | | |
| *Eucalyptus globulus* Labill. | +++ | ++ |
| SOLANACEES ATROPEES. | | |
| *Lycopersicum esculentum* L. | ++ | + |
| *Solanum tuberosum* L. | ++ | ++ |
| *Solanum dulcamara* L. | + | |
| *Solanum nigrum* L. | | |
| *Solanum sodomeum* L. | +++ | + |
| *Solanum pyracanthum* Jacq. | +++ | + |
| *Solanum sisymbrifolium* Lam. | +++ | + |
| *Solanum heterodoxum* Dun. | +++ | + |
| *Solanum macrocarpum* L. | +++ | + |
| *Solanum melongena* L. | +++ | |
| *Solanum marginatum* L. | ++ | + |
| *Solanum aethiopicum* L. | ++ | + |
| *Solanum pseudocapsicum* L. | ++ | |
| *Cyphomandra betacea* Sendt. | ++ | ++ |
| *Physalis alkekengi* L. | ++ | ++ |
| *Physalis francheti* Mast. | ++ | ++ |
| *Physalis lanceifolia* Nees | ++ | |
| *Physalis philadelphica* Lam. | +++ | ++ |
| *Physalis angulata* L. | +++ | +++ |
| *Physalis peruviana* L. | +++ | |
| *Physalis pubescens* L. | +++ | |
| *Capsicum annuum* L. | +++ | ++ |
| *Capsicum baccatum* L. | +++ | +++ |
| *Capsicum nigrum* Willd. | +++ | ++ |
| *Nicandra physaloides* Gaertn. | | + |
| *Salpichroa rhomboidea* Miers | | ++ |
| *Lycium chinense* Mill. | ++ | |
| *Lycium europaeum* L. | ++ | ++ |
| *Lycium barbarum* L. | +++ | ++ |
| *Atropa belladonna* L. | +++ | ++ |
| HYOSCYAMEES. | | |
| *Datura stramonium* L. | ++ | + |
| *Datura metel* L. | ++ | +++ |
| *Datura inermis* Jacq. | +++ | +++ |
| *Datura fastuosa* L. | + | |
| *Datura arborea* L. | +++ | ++ |
| *Scopolia lurida* Dun. | ++ | ++ |
| *Scopolia carniolica* Jacq. | | +++ |
| *Hyoscyamus niger* L. | | ++ |
| *Hyoscyamus albus* L. | | |
| CESTRINEES. | | |
| *Juanulloa aurantiaca* Otto et Dietr. | +++ | + |
| *Nicotiana glauca* R. Graham | ++ | |
| *Nicotiana rustica* L. | | |
| *Nicotiana tabacum* L. | ++ | |
| *Nicotiana paniculata* L. | | |
| *Nicotiana chinensis* Fisch. | | |
| *Nicotiana tomentosa* Ruiz. et Pav. | +++ | + |
| SALPIGLOSSIDEES. | | |
| *Petunia violacea* Lindl. | | |
| *Schizanthus pinnatus* Ruiz. et Pav. | | |

vation relative au monohydrate, stable dans les milieux chimiques, présente moins d'intérêt.

Nous avons trouvé souvent dans la même plante le mélange des deux hydrates fréquemment obtenu dans les milieux chimiques; dans ce cas encore, une stabilisation se produit et les proportions relatives des deux hydrates se maintiennent sensiblement dans les plantes séchées.

Les diagrammes sont caractéristiques d'une espèce donnée, quelle que soit la provenance de la plante, monohydrate chez *Citrus medica* de Tunisie ou des Canaries, hydrate à 2,25 $H_2O$ chez *Begonia rex* (Meurthe-et-Moselle ou Seine), diagramme amorphe de *Solanum nigrum* recueilli en Meurthe-et-Moselle, dans l'Oise, la Seine ou sur les pentes du Stromboli.

Le tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus, où l'intensité des deux diagrammes purs ou juxtaposés se trouve indiquée, dans l'ordre décroissant, par les signes $+++$, $++$, $+$, appelle quelques remarques.

A l'intérieur d'un même genre, il se trouve souvent que différentes espèces contiennent la même phase dominante, le monohydrate dans les *Ephedra* et les *Citrus*, le dihydrate dans les *Allium* et les *Begonia*. Mais il arrive que la phase dominante varie suivant les espèces (Commélinacées).

Si l'on considère la famille des Solanacées, la présence des deux hydrates semble un phénomène général avec le plus souvent prédominance du monohydrate chez les *Solanum*, toutefois les deux oxalates sont à peu près en quantités équivalentes dans d'assez nombreuses espèces. Ils se trouvent en proportions variables chez les Hyoscyamées. Les diagrammes sont peu nets dans les Cestrinées et les Salpiglossidées; toutefois le monohydrate et de faibles quantités de dihydrate ont été mis en évidence dans quelques plantes.

Ainsi dans la cellule végétale d'assez nombreuses espèces, d'après examen aux rayons X, l'oxalate de calcium se présente sous forme des deux hydrates Ca $C_2O_4$, $H_2O$ et Ca $C_2O_4$, 2,25 $H_2O$, soit purs soit en proportions sensiblement constantes. Dans certains genres l'un des hydrates prédomine, pour d'autres, les deux s'équilibrent.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) L. Walter-Lévy et J. Laniepce, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1073.

(2) T. Pobeguin, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 4, 1943, p. 1.

(3) L. Walter-Lévy et J. Laniepce, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 296.

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude des variations morphologiques des cellules neuroglandulaires du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel du Cobaye après implantations d'hormones sexuelles, isolées ou associées à la castration.* Note (*) de MM. **Julien Barry**, **Saïd Slimane-Taleb** et **Jean-François Torre**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Cobaye castré ou soumis à l'action d'hormones sexuelles, associées ou non à la castration, les cellules neurosécrétoires acidophiles de l'hypothalamus latéral présentent des variations caractéristiques. Après castration notamment on observe, dans les deux sexes, une diminution de 50 à 80 % du nombre des cellules en état de charge. Chez la femelle cette diminution est encore accentuée par l'implantation de pellets de lutogyl.

Les expériences qui font l'objet de cette Note ont porté sur 81 cobayes des deux sexes, répartis comme suit :

1re série : 8 mâles adultes normaux servant de témoins.

2e série : 9 mâles implantés d'un pellet de 100 mg de stérandryl et sacrifiés respectivement 16 jours (5 animaux) et 30 jours (4 animaux) plus tard.

3e série : 3 mâles sacrifiés 16 jours après implantation d'un pellet de 20 mg de gynœstryl.

4e série : 15 mâles castrés, sacrifiés respectivement après 25 à 55 jours (6 animaux), 6 mois (4 animaux) et 7 mois (5 animaux).

5e série : 5 mâles sacrifiés 20 jours après castration et implantation d'un pellet de 100 mg de stérandryl.

6e série : 7 femelles adultes normales sacrifiées en diœstrus I et II et servant de témoins.

7e série : 10 femelles implantées de gynœstryl (pellet de 20 mg), les unes en post-œstrus (5 animaux), les autres « tout venant » (5 animaux) et sacrifiées 20 jours plus tard.

8e série : 9 femelles implantées de lutogyl (pellet de 100 mg), les unes en post-œstrus (5 animaux), les autres « tout venant » (4 animaux) et sacrifiées 20 jours plus tard.

9e série : 5 femelles sacrifiées 20 jours après castration en post-œstrus.

10e série : 10 femelles sacrifiées 20 jours après castration en post-œstrus et implantation de gynœstryl (5 animaux) ou de lutogyl (5 animaux).

Les cerveaux de tous ces animaux ont été fixés au Bouin-Hollande-sublimé, et les coupes colorées par l'hématoxyline chromique-phloxine de Gomori [1]. Sur chaque cerveau nous avons compté le nombre total de *coupes* de cellules du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel (NHLDI) en état de charge et nous avons apprécié, qualitativement, les types fonctionnels prédominants.

*Implantations.* — Chez les mâles témoins (1re série) le nombre moyen de coupes de cellules en état de charge granulaire est de 510. Chez les

mâles des 2e et 3e séries il est respectivement de 253 (après 16 jours), de 408 (après 30 jours) et de 253.

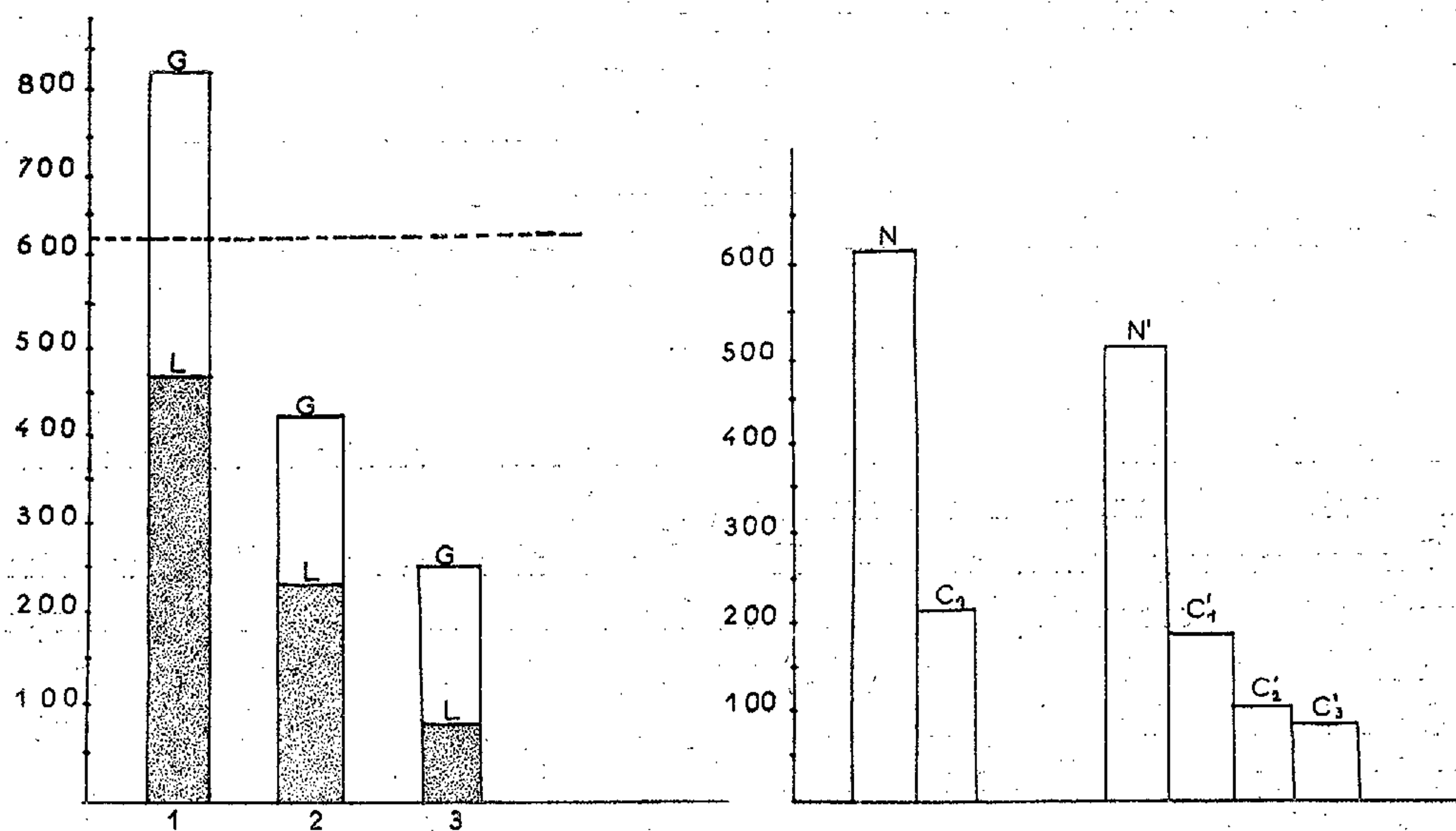



Fig. 1. — Effets des implantations de gynœstryl (G) et de lutogyl (L) chez des femelles en post-œstrus (1), « tout venant » (2) et castrées en post-œstrus (3). En ordonnées, nombres moyens de cellules du NHLDI en état de charge granulaire. En tirets, moyenne des femelles témoins. Nombre total d'animaux : 29.

Fig. 2. — Effets de la castration chez des femelles castrées depuis 20 jours ($C_1$) et chez des mâles castrés depuis 25 à 55 jours ($C'_1$), 6 mois ($C'_2$) et 7 mois ($C'_3$). En ordonnées, nombres moyens de cellules du NHLDI, en état de charge granulaire. N et N', femelles et mâles témoins. Nombre total d'animaux : 35.

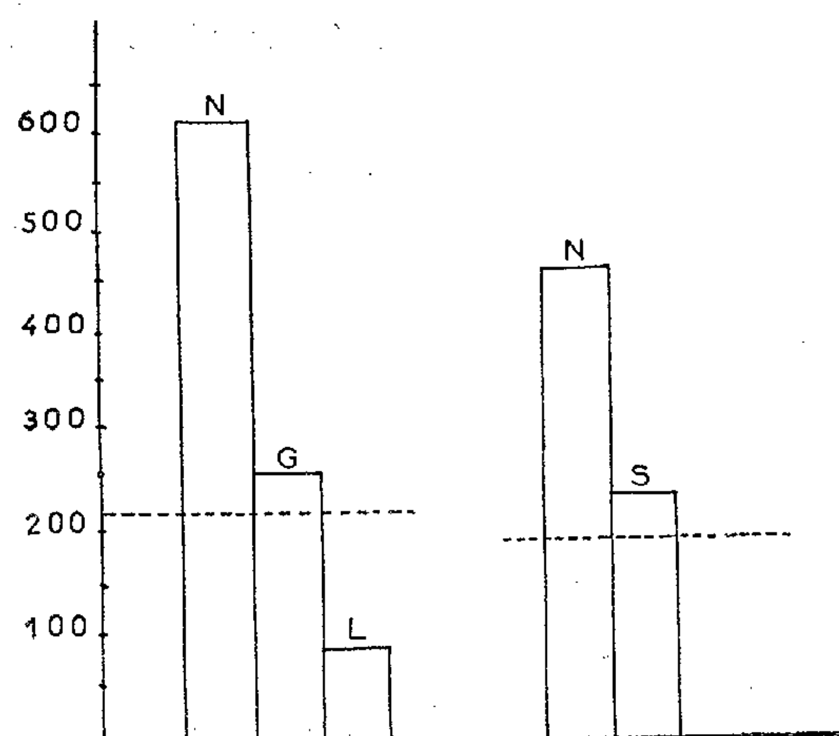



Fig. 3. — Effets d'implantation de gynœstryl (G), de lutogyl (L) et de stérandryl (S) chez des animaux castrés. N' et N, femelles et mâles témoins. En tirets, moyennes correspondantes des castrés de chaque sexe. Nombre total d'animaux : 30.

Chez les femelles témoins (6e série) le nombre moyen de coupes de cellules en état de charge granulaire est de 618. Ches les animaux implantés en post-œstrus cette moyenne augmente avec le gynœstryl (833) et diminue

avec le lutogyl (467). Chez les animaux implantés « tout venant », elle est respectivement de 419 (gynœstryl) et 238 (lutogyl). De la comparaison de ces diverses séries il ressort que le nombre de cellules en état de charge est deux fois plus élevé chez les femelles œstrogénisées (10 animaux) que chez les femelles implantées de lutogyl (9 animaux). Cette différence se retrouve pour les femelles castrées-implantées (*fig.* 1).

*Castrations.* — Chez les mâles la castration entraîne une diminution considérable du nombre moyen de cellules en état de charge granulaire : 185 après 25 à 55 jours (6 animaux), 104 après 6 mois (4 animaux), 87 après 7 mois (5 animaux).

Chez les femelles on observe une diminution relative comparable : 219 après 20 jours, pour 5 animaux (*fig.* 2).

*Castrations-implantations.* — Chez les mâles castrés l'implantation simultanée de stérandryl entraîne une légère élévation du nombre moyen de cellules en état de charge (233) par rapport aux animaux castrés.

Chez les femelles l'implantation de gynœstryl augmente légèrement le nombre moyen de cellules en état de charge (251) par rapport aux animaux castrés. L'implantation de progestérone, par contre, le diminue (79) (*fig.* 3).

Ces diverses données concordent avec l'hypothèse d'une intervention du NHLDI dans le contrôle de l'élaboration et de la cession préhypophysaire de gonadostimuline B (LH ou ICSH) ([3]).

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle G. Palu.

([2]) J. Barry et J. Leonardelli, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 74.

*(Laboratoire d'Histologie et Embryologie, Faculté de Médecine, Alger.)*

ENDOCRINOLOGIE. — *Sensibilité de l'ovaire du Blaireau aux hormones gonadotropes.* Note (*) de M. **René Canivenc**, M<sup>mes</sup> **Maryse Bonnin-Laffargue** et **Marie-Claude Relexans**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection d'hormones gonadotropes pendant la période de vie libre de l'œuf fécondé chez le Blaireau permet d'obtenir de nouveaux corps jaunes. Cependant, ceux-ci présentent le même aspect de repos fonctionnel que les corps jaunes latents contemporains de la phase de vie libre.

Chez le Blaireau, la ponte ovulaire s'effectue en janvier, mais l'ovo-implantation tardive dans cette espèce, a lieu seulement en décembre [R. Canivenc (1)]. La biologie de la gestation du Blaireau européen est ainsi caractérisée par la durée très importante de la vie libre de l'œuf fécondé. Celui-ci peut rester 10 mois dans l'utérus sans présenter aucune attache anatomique avec cet organe [R. Canivenc (2)].

L'étude des effecteurs génitaux indique que l'ovaire présente une phase de fonctionnement très ralentie pendant la vie libre de l'œuf fécondé. Le corps jaune est petit, peu vascularisé, à cellules dépourvues d'activité sécrétoire [Bonnin-Laffargue et Canivenc (3)]. Cependant, peu de temps avant l'ovo-implantation, il prend un aspect floride; il est actif, comme nous avons pu le constater, d'une part par l'étude histologique, d'autre part, en étudiant les éliminations hormonales [A. Ruffié, M. Bonnin-Laffargue et R. Canivenc (4)]. L'important problème qui se pose est de savoir si l'on peut expérimentalement déclancher l'ovo-implantation en réveillant les fonctions ovariennes pendant la phase de vie libre ou bien si des conditions extra-ovariennes sont nécessaires à la réalisation de l'ovo-implantation. Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons stimulé la fonction ovarienne par l'injection d'hormones gonadotropes sériques et chorioniques. Seize blaireaux femelles ont été soumis, pendant la phase de vie libre de l'œuf, et à différentes périodes de l'année, à des injections intra-musculaires de gonadotrophines sériques et chorioniques, seules ou associées entr'elles, à des concentrations variables.

Le tableau ci-dessous indique le détail des conditions expérimentales et la durée de l'expérience.

Les doses de gonadotrophines utilisées transforment évidemment la morphologie ovarienne. Cependant, les doses, fortes pour d'autres espèces, n'ont chez le Blaireau aucune action. Il est nécessaire d'utiliser des doses très élevées, inhabituelles en expérimentation. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir de nouveaux corps jaunes, de volume normal, mais en nombre élevé. L'ovaire a deux ou trois fois le volume habituel, il est congestionné, mûriforme; on compte sept ou huit corps jaunes par ovaire. Histologiquement, ces corps jaunes ressemblent aux corps contemporains de la phase de repos. Jamais les cellules lutéales de ces corps jaunes

expérimentalement induits n'atteignent les dimensions et ne ressemblent aux cellules lutéales lors de l'implantation. L'organisation vasculaire y est très réduite : alors que les vaisseaux sont, dans le stroma ovarien, énormes et turgescents, les capillaires des corps jaunes expérimentaux sont étroits et peu développés. Cet aspect rappelle celui du corps jaune au cours de la phase de repos du blastocyste. Quelques-uns des animaux expérimentés montrent d'authentiques stigmas folliculaires.

| Numéro de l'animal. | Époque de l'année. | État des corps jaunes préexistants. | Apparition des nouveaux corps jaunes. | État des corps jaunes expérimentalement induits. | Stigmas de rupture encore visibles. | Doses totales de gonadotrophines injectées (U. I). | | Jour de l'autopsie. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Gonadotrophine sérique. | Gonadotrophine chorionique. | |
| Bl. 160... | 5-10 mai | Pas de corps jaune | — | – | — | 600 | – | 6e |
| Bl. 165... | 5-12 » | Repos | — | – | | – | 2 400 | 8e |
| Bl. 462... | 12 avril-2 mai | » | + | Repos | + | 4 500 | 11 400 | 21e |
| Bl. 464... | 12-24 avril | » | + | » | | – | 9 600 | 13e |
| Bl. 466... | 2-15 mai | » | + | » | | 3 500 | 6 000 | 15e |
| Bl. 467... | 2-15 » | » | + | » | | 3 500 | 6 000 | 15e |
| Bl. 480... | 23 mai-5 juin | » | + | » | + | 1 600 | 3 000 | 24e |
| Bl. 485... | 23 » -5 » | » | + | » | + | 1 600 | 3 000 | 24e |
| Bl. 486... | 23 » -3 » | » | + | » | + | 1 600 | 3 000 | 21e |
| Bl. 504... | 27 juin-8 juillet | » | + | » | | 6 250 | 35 000 | 12e |
| Bl. 515... | 14-29 décembre | » | + | » | + | 18 200 | 55 000 | 16e |

*En résumé*, les nouveaux corps jaunes n'ont aucune valeur fonctionnelle, ce qui semble prouvé par l'étude des éliminations urinaires du prégnandiol et l'examen histologique des muqueuses vaginales et utérines. Que l'expérience s'effectue en début ou en fin de la phase de vie libre, il n'est pas possible, dans les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés, de provoquer l'apparition de corps jaunes morphologiquement et physiologiquement actifs. Pour se réaliser, l'ovo-implantation nécessite chez le blaireau, la présence d'un facteur lutéotrope capable de transformer le corps progestatif latent en corps progestatif d'implantation.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) *Ann. Endocrinol.*, 18, 1958, p. 716.

(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1914.

(3) *Ann. Endocrinol.* (sous presse).

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 759.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Bordeaux.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les glandes cérébrales, organes inhibiteurs de la mue chez les Myriapodes Chilopodes.* Note de M. **Robert Joly**, présentée par M. Henri Heim de Balsac.

J'ai montré récemment (1) que la résection bilatérale des territoires renfermant les glandes cérébrales de *Lithobius forficatus* L. provoque le déclenchement de la mue dans 60 % des cas, alors que le pourcentage d'exuviation des témoins placés dans les mêmes conditions d'élevage n'est que de 19 %.

Ces résultats m'avaient permis de conclure provisoirement à une influence inhibitrice des glandes cérébrales sur la mue de ce Chilopode.

Des opérations similaires réalisées depuis sur un autre Chilopode : *Scolopendra cingulata* Latr. ont donné des résultats comparables à ceux obtenus sur *L. forficatus.*

L'ablation totale de la région des glandes cérébrales pouvant prêter à discussion, des ablations électives ont été entreprises sur les deux espèces.

*Matériel et technique.* — Les individus utilisés, des *L. forficatus* récoltés dans la région du Nord, et des *S. cingulata* provenant des Pyrénées-Orientales, sont de taille moyenne : 15 à 25 mm pour les *Lithobius* et 60 à 70 mm pour les *Scolopendra,* sans distinction de sexe.

Après anesthésie à l'éther, la capsule céphalique est incisée superficiellement suivant les traits indiqués sur la figure 1.

Les deux triangles numérotés peuvent pivoter sur leur charnière latérale et l'extirpation des glandes cérébrales est réalisée à l'aide de pinces fines et de microscalpels.

Après opération, les triangles cuticulaires sont remis en place et les incisions de la capsule céphalique sont obturées par une fine membrane de collodion à l'éther.

Le pourcentage de survie est de l'ordre de 60-70 %.

Simultanément, des individus témoins et des « témoins opérés » ont été mis en observation; les « témoins opérés » subissent uniquement les incisions du tégument céphalique indiquées ci-dessus.

Les *L. forficatus,* témoins et opérés, sont placés dans des conditions hygrométriques et thermiques convenables (90-100 % d'humidité relative et 20°C) et nourris avec de petits Phasmes.

Les *S. cingulata,* témoins et opérés, sont soumis à une température constante de 30°C, en atmosphère presque saturée; leur nourriture consiste en larves de *Tenebrio molitor.*

*Résultats.* — Pour ne considérer avec une quasi-certitude que les mues résultant des diverses interventions, je n'ai retenu que les exuviations survenues au minimum 1 mois après la mise en élevage expérimental.

De plus, les *S. cingulata*, très résistantes, supportent aisément les conditions d'un élevage artificiel et quelques témoins finissent par exuvier 4 ou 5 mois après le début des observations. Aussi n'ai-je consigné sur la partie du tableau qui leur est réservée que les exuviations survenues entre 1 et 3 mois après la mise en élevage.

Dans ces conditions, les résultats obtenus sont les suivants :

| | | Nombre total. | Nombre d'exuviations. | Pourcentage d'exuviations. |
|---|---|---|---|---|
| Ablations sélectives des glandes cérébrales | *Lithobius* | 30 | 22 | 73 |
| | *Scolopendra* | 13 | 9 | 69 |
| Incisions du tégument céphalique | *Lithobius* | 16 | 4 | 25 |
| | *Scolopendra* | 7 | 2 | 28 |
| Témoins | *Lithobius* | 30 | 7 | 23 |
| | *Scolopendra* | 12 | 3 | 25 |

*Conclusion.* — L'ablation élective des glandes cérébrales de *Lithobius forficatus* L. et de *Scolopendra cingulata* Latr. provoque le déclenchement de l'exuviation dans respectivement 73 et 69 % des cas. Chez les témoins, le pourcentage de mues n'excède pas 28 %.

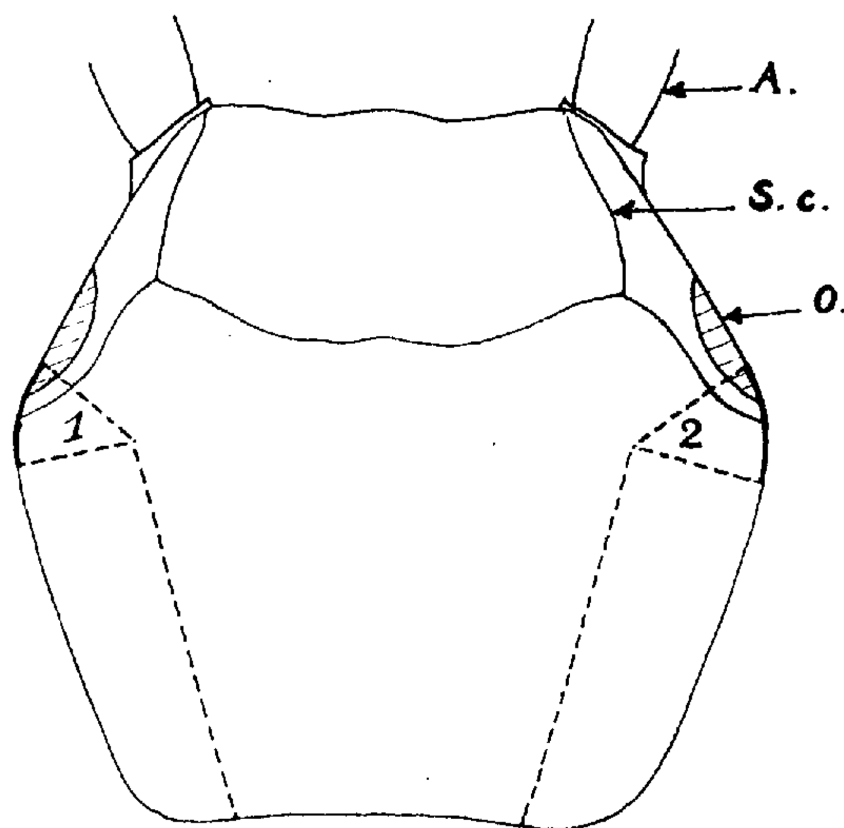



Fig. 1. — Emplacement des incisions.
A, antenne; O, œil; S. c., sillons céphaliques.
En pointillé : lignes d'incision.

Ces résultats confirment celui que j'avais obtenu sur *Lithobius* après résection totale de la région des glandes cérébrales.

D'autre part, dans des expériences actuellement en cours, des individus ayant subi successivement une ablation élective des glandes cérébrales et des implantations répétées de ces organes endocrines ne présentent pas d'exuviation.

Chez les Myriapodes Chilopodes, les glandes cérébrales exercent donc une action inhibitrice sur la mue; cette fonction endocrine est semblable à celle du complexe organe X-glande du sinus chez les Crustacés.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1673.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Lille.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Action de divers liquides nutritifs et du complexe « glande neurale-ganglion nerveux-organe vibratile » sur les gonades de* Molgula manhattensis *(Tunicier Ascidiacé) cultivées* in vitro. Note (*) de M. **Philippe Sengel** et Mme **Madeleine Kieny**, présentée par M. Robert Courrier.

Les structures somatiques de la gonade cultivée *in vitro* se maintiennent sans modifications sur tous les milieux éprouvés. Les éléments germinaux, par contre, ne survivent qu'en présence de certains liquides nutritifs ou au contact de l'ensemble « glande neurale-ganglion nerveux-organe vibratile ». Celui-ci permet, en outre, à certains ovocytes de poursuivre leur maturation *in vitro*.

Malgré de nombreuses tentatives (1), (2), (3), (4), aucune expérience décisive n'a permis d'établir jusqu'ici une homologie entre la glande neurale des Ascidiacés et l'hypophyse des Vertébrés. On sait que le complexe formé par la glande neurale, l'organe vibratile et le ganglion nerveux de certaines Ascidies contient une substance qui mime l'ocytocine des Vertébrés (1), (2), (4). Mais on ignore encore tout de sa fonction réelle chez l'Ascidie même.

Nous avons tenté de mettre en évidence, par la méthode de culture d'organes (5), (6), une action humorale directe du complexe « glande neurale-ganglion nerveux-organe vibratile » (GNV) sur le maintien et la maturation des produits génitaux *in vitro*.

Les gonades, comprenant ovaire et testicules, et le complexe GNV ont été prélevés sur *Molgula manhattensis* De Kay, tantôt sur des animaux immatures, tantôt sur des animaux ayant atteint leur maturité sexuelle. Nous avons tout d'abord cherché à définir un milieu de culture capable de maintenir les explants en survie pendant au moins 7 jours et de préserver leur structure caractéristique. Ensuite, sur le meilleur et le moins bon des milieux éprouvés, nous avons associé des gonades ou des fragments de gonades avec un ou plusieurs complexes GNV. Chaque animal fournit trois explants gonadiques : la gonade gauche entière et les deux moitiés de la gonade droite. L'un des explants est fixé immédiatement et sert de « témoin-départ ». Les deux autres sont mis en culture pendant 7 jours, l'un sur le milieu à éprouver, l'autre sur un milieu de base témoin identique pour toutes les séries. Dans les expériences d'associations, l'un des explants est cultivé pendant 7 jours au contact d'un complexe GNV, l'autre est cultivé seul.

Le milieu de base témoin (milieu M) est constitué d'eau de mer pénicillinée et gélifiée par de l'agar. Les milieux éprouvés contiennent en outre l'un des liquides nutritifs suivants : plasma de poulet (milieu CP), sérum de cheval (milieu HS), solution n° 199 de Parker (7) (milieu P), sérum de Limule (*Limulus polyphemus* Latreille) (milieu LS), extrait d'embryon de poulet (milieu EJ).

RÉSULTATS. — Les structures somatiques de l'ovaire et du testicule conservent *in vitro* leur apparence caractéristique et, sur quelque milieu que ce soit, ne montrent jamais ni souffrance physiologique ni dégénérescence cellulaire. Les éléments germinaux, par contre, sont très sensibles à la composition du milieu. Les ovocytes survivent plus facilement que les spermatocytes, aussi bien sur le milieu M que sur les milieux nutritifs. Sur le milieu M, la survie est médiocre et les cas de nécrose très nombreux. L'incorporation d'un liquide nutritif dans les milieux de culture améliore considérablement le taux de survie des éléments mâles et femelles. Les milieux les plus favorables, à la fois pour l'ovaire et le testicule, sont les milieux CP et HS. Les milieux P et EJ n'ont d'action bénéfique que sur les ovocytes, alors que le milieu LS ne favorise que les spermatocytes. Pourtant, aucun des liquides nutritifs éprouvés ne donne des résultats parfaitement satisfaisants : sur tous les milieux une certaine proportion des gonades, plus ou moins grande selon les milieux, présente, en fin de culture, des éléments germinaux en voie de dégénérescence ou nécrosés.

Les associations de gonade et de complexe GNV ont été réalisées sur le milieu HS et sur le milieu M. Dans tous les cas d'association, tous les ovocytes et spermatocytes ont survécu; la plupart des témoins cultivés seuls sur le milieu M ont leurs éléments germinaux nécrosés; parmi les témoins cultivés seuls sur le milieu HS, certains présentent des gonocytes sains, d'autres des gonocytes nécrosés. La présence du complexe GNV améliore donc nettement la survie aussi bien du testicule que de l'ovaire.

Dans les conditions de nos cultures, l'adjonction d'un complexe GNV ne permet pas d'obtenir la maturation des éléments mâles. Au contraire, dans le cas de l'ovaire associé, diverses étapes de l'ovogenèse peuvent être franchies *in vitro*. Dans 9 cas sur 17 nous avons décelé un certain progrès de l'évolution ovocytaire, caractérisé par les signes suivants : accroissement de la taille des ovocytes, passage du stade du follicule primaire à celui du follicule secondaire, transformation du follicule secondaire en couronne de cellules vacuolisées, apparition du grain réfringent acidophile typique de la maturation du follicule secondaire, enfin diminution caractéristique de la basophilie des ovocytes secondaires.

Nous n'avons constaté aucune différence entre l'action d'un complexe GNV provenant d'une Ascidie mûre et celle d'un complexe GNV prélevé sur une Ascidie immature.

*En conclusion*, les structures somatiques des gonades se conservent *in vitro* sans modification et sont insensibles à la composition du milieu de culture. Les éléments germinaux des deux sexes, par contre, ne peuvent être maintenus en survie appréciable que par l'incorporation de certains liquides nutritifs (en particulier, sérum de cheval ou plasma de poulet) dans les milieux de culture ou par l'association d'un complexe « glande neurale-ganglion nerveux-organe vibratile » à la gonade explantée. En aucun cas, lorsqu'elles sont explantées seules, les gonades ne poursuivent

leur maturation *in vitro*. Au contraire, lorsqu'elles sont cultivées en association avec un complexe GNV, non seulement tous leurs éléments germinaux survivent pendant 7 jours, mais encore nombre d'ovocytes sont capables de franchir *in vitro* certaines étapes de leur maturation. Le complexe GNV n'a aucune action sur la maturation des spermatocytes.

Des expériences en cours tentent de préciser si cette action du complexe « glande neurale-ganglion nerveux-organe vibratile » est spécifique et correspond à sa fonction dans l'organisme ou si, au contraire, le complexe associé ne représente pour la gonade qu'un simple apport nutritif.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) E. O. Butcher, *J. exp. Zool.*, 57, 1930, p. 1.
(2) Z. M. Bacq et M. Florkin, *Arch. internat. Physiol.*, 40, 1935, p. 422.
(3) D. B. Carlisle, *J. exp. Biol.*, 28, 1951, p. 463.
(4) W. H. Sawyer, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 520.
(5) Ét. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396; *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.
(6) P. Sengel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3666.
(7) J. F. Morgan, H. J. Morton et R. C. Parker, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 73, 1950, p. 1.

*(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de tripeptides de l'acide meso-α, α'-diaminopimélique et de la* L- *et* D-*alanine* (1). Note (*) de M. ÉVANGHÉLOS BRICAS, Mme CLAUDE NICOT et M. JEAN VAN HEIJENOORT, présentée par M. Georges Champetier.

Description de la synthèse des tripeptides énantiomorphes : di-(L-alanyl)-*meso*-α, α'-diaminopimélique, di-(D-alanyl)-*meso*-α, α'-diaminopimélique et *meso*-α, α'-diaminopimélyl-di-(L-alanine), *meso*-α, α'-diaminopimélyl-di-(D-alanine) ainsi que des dérivés intermédiaires nécessaires à leur préparation.

L'étude de la structure chimique de la partie peptidique de la « cire D » d'une souche humaine de *Mycobacterium tuberculosis* par P. Jollès et coll. (2) a montré qu'on peut attribuer à ce peptide l'enchaînement suivant : *meso*-DAP.D-Ala.D-Glu.D-Glu.L-Ala.*meso*-DAP.L-Ala (3). Dans de nombreux travaux récents sur la structure chimique de la paroi cellulaire des diverses bactéries, d'autres peptides contenant ces mêmes acides aminés ont été mis en évidence (4), (5). Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre la synthèse de peptides comportant, d'une part un résidu de *meso*-DAP et, d'autre part, des résidus de L- ou de D-Ala. Dans la littérature, on ne trouve décrites ni la synthèse de peptides du DAP, ni la synthèse de peptides d'acides α, α'-diaminodicarboxyliques de configuration *meso*.

L'acide α, α'-diaminopimélique a été préparé par synthèse à partir de l'acide pimélique suivant E. Work et coll. (6) (Rdt 89 %). Le produit de synthèse a été séparé en *meso* et *racémique* sous la forme de leurs sels avec l'acide naphtalène-2-sulfonique. Nous avons adapté à cet effet la méthode utilisée par Gilvarg (7) pour l'isolement de l'acide L, L-α, α'-diaminopimélique à partir d'un mélange des formes L, L et *meso*. La pureté stéréochimique du *meso*-DAP obtenu a été contrôlée par hydrolyse de la diamide (8) préparée à partir de cet acide, sous l'action stéréospécifique de l'aminoacide-amidase du rein de porc (9). En effet, l'examen des produits de l'hydrolyse enzymatique par chromatographie sur papier dans le mélange phénol-ammoniaque qui permet la séparation du DAP (provenant de l'hydrolyse de la diamide de la forme L, L) de la monoamide (provenant de l'hydrolyse de l'amide de la forme *meso*) et de la diamide (provenant de la forme D, D), nous a montré la présence seulement de la monoamide, c'est-à-dire l'existence, dans notre préparation, de la forme *meso* uniquement.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les points de fusion, les pouvoirs rotatoires et les résultats de l'analyse élémentaire des dérivés de (I) à (XII) préparés.

Le dichlorhydrate du diester méthylique du *meso*-DAP (I) a été préparé par passages répétés de gaz HCl sec à travers une solution méthanolique

du *meso*-DAP (Rdt 96 %). Suivant la même méthode, a été préparé le dérivé correspondant à l acide racémique (II) (Rdt 94 %) [9].

Pour obtenir les tripeptides *meso*-DAP-di-(L- ou D-Ala) nous avons effectué le couplage du di-Cbz-*meso*-DAP [10] avec deux équivalents de l'ester benzylique de la L- ou D-alanine [12] par la méthode à la dicyclohexylcarbodiimide [13] à —5° dans l'acétonitrile [Rdt pour (III) et (V) 76 et 85 %]. Les peptides libres (IV) et (VI) ont été obtenus par hydrogénation catalytique dans l'acide acétique de (III) et (V) en présence de palladium sur charbon à 5 % (Rdt 98 %).

| | Dérivés | Point de fusion | $[\alpha]_D^{13-16°}$ | C % | | H % | | N % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. |
| I | Diester méthylique du meso-DAP,2 HCl | 197,5 - 198,5° | | 37,12 | 37,08 | 6,93 | 6,89 | 9,62 | 9,65(f) |
| II | Diester méthylique du DAP racémique,2 HCl | 194,5 - 195,5° | | 37,12 | 37,37 | 6,93 | 6,99 | 9,62 | 9,58 |
| III | Diester benzylique du di-Cbz-meso-DAP-di(L-Ala)(a) | 166 — 167,5° | -14,3 ± 1°(g) | 66,14 | 66,31 | 6,19 | 6,02 | 7,17 | 7,31 |
| IV | meso-DAP-di(L-Ala)(b) | >300° | -48,2 ± 1°(h) | 46,98 | 47,10 | 7,28 | 7,47 | 16,87 | 16,66 |
| V | Diester benzylique du di-Cbz-meso-DAP-di(D-Ala)(a) | 166,5 - 167,5° | +14,9 ± 1°(g) | 66,14 | 65,87 | 6,19 | 6,22 | 7,17 | 7,21 |
| VI | meso-DAP-di(D-Ala)(b) | >300° | +47,7 ± 1°(h) | 46,98 | 46,80 | 7,28 | 7,40 | 16,87 | 16,90 |
| VII | Diester méthylique du di(Cbz-L-Ala)-meso-DAP(c) | 134 — 136° | + 7,5 ± 1°(g) | 59,22 | 59,16 | 6,41 | 6,46 | 8,91 | 9,05 |
| VIII | Di(Cbz-L-Ala)-meso-DAP(d) | 147 — 148,5° | +10,4 ± 1,5°(g) | 57,99 | 57,78 | 6,04 | 6,02 | 9,33 | 9,40 |
| IX | Di(L-Ala)-meso-DAP(b) | >300° | +12,8 ± 1,5°(h) | 46,98 | 46,64 | 7,28 | 7,46 | 16,87 | 16,85 |
| X | Diester méthylique du di(Cbz-D-Ala)-meso-DAP(c) | 135,5 - 137,5° | - 8,9 ± 1°(g) | 59,22 | 59,49 | 6,41 | 6,57 | 8,91 | 9,06 |
| XI | Di(Cbz-D-Ala)-meso-DAP(d) | 146,5 - 148° | -11,3 ± 1°(g) | 57,99 | 57,83 | 6,04 | 6,0 | 9,33 | 9,54 |
| XII | Di(D-Ala)-meso-DAP(b) | >300° | -12,4 ± 1,5°(h) | 46,98 | 46,53 | 7,28 | 7,30 | 16,87 | 16,88 |

Solvants de recristallisation: (a) tétrahydrofuranne; (b) eau/éthanol; (c) acétate d'éthyle; (d) acétate d'éthyle saturé d'eau; (f) Cl %, Calc: 24,35, Tr: 24,09; (g) c = 2, diméthylformamide; (h) c = 2, HCl 0,1 N;

Pour obtenir les tripeptides di-(L- ou D-Ala)-*meso*-DAP, nous avons effectué le couplage de la Cbz-L- ou D-alanine avec le dérivé (I) par la méthode des anhydrides mixtes au chlorocarbonate d'isobutyle [14] dans le tétrahydrofuranne [Rdt pour (VII) et (X) 73-74 %]. Les dérivés (VIII) et (XI) ont été obtenus par saponification des précédents dans le méthanol en présence d'un équivalent de NaOH (Rdt 90-91 %). Les peptides libres (IX) et (XII) ont été obtenus par hydrogénation catalytique dans le méthanol de (VIII) et de (XI) en présence de palladium sur charbon à 5 % (Rdt 93 et 89 %).

Les peptides énantiomorphes (IX) et (XII) examinés par chromatographie descendante sur papier Whatman nº 1 dans les mélanges (A) : *n*-butanol-pyridine-acide acétique-eau (30 : 20 : 6 : 20) et (B) : méthanol-pyridine-10 N acide chlorhydrique-eau (80 : 10 : 2,5 : 17,5) ont les mêmes valeurs de $R_f$ 0,11 et 0,60 respectivement. Par contre, les deux autres

énantiomorphes (IV) et (VI) ont le même $R_f$ de 0,14 dans le mélange (A), mais dans le mélange (B) se comportent différemment, le $R_f$ du (IV) étant 0,68 et du (VI) 0,58. Des constatations analogues ont été faites par Rhuland et coll. ([15]) sur le comportement chromatographique des formes L, L et *meso* du DAP dans ce mélange ([16]).

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) 1<sup>re</sup> Communication sur la synthèse de peptides de l'acide α, α'-diaminopimélique.

([2]) P. Jollès, H. Nguen-Trung-Luong-Cros et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1960, p. 559.

([3]) *meso*-DAP : abréviation pour l'acide α, α'-*meso*-diaminopimélique.

([4]) M. R. J. Salton, *Microbial Cell Walls*, J. Wiley and Sons, New-York, 1960.

([5]) E. Work, *J. gen. Microbiol.*, 25, 1961, p. 167.

([6]) E. Work, S. M. Birnbaum, M. Winitz et J. P. Greenstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1916.

([7]) C. Gilvarg, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2955.

([8]) La diamide du *meso*-DAP a été préparée par l'action d'une solution saturée d'ammoniac dans le méthanol sur le diester méthylique du *meso*-DAP. Elle a été isolée sous la forme de diacétate à l'état de poudre blanche hygroscopique. Le diacétate de la diamide du DAP racémique préparé par Wade et coll. ([11]) selon une méthode différente a été décrit comme huile.

([9]) Le dichlorhydrate du diester méthylique du DAP de synthèse (mélange *meso* et racémique) a été décrit sous forme d'huile ([6]).

([10]) Abréviation pour l'acide N, N'-di (carbobenzoxy)-*meso*-diaminopimélique. Ce dérivé a été préparé suivant Wade et coll. ([11]).

([11]) R. Wade, S. M. Birnbaum, M. Winitz, R. J. Koegel et J. P. Greenstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 648.

([12]) Les esters benzyliques de la L-Ala et de la D-Ala ont été préparés selon la méthode de J. D. Cipera et R. V. V. Nicholls, *Chemistry and Industry*, 1955, p. 16.

([13]) J. C. Sheehan et G. P. Hess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2335.

([14]) J. R. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

([15]) L. E. Rhuland, E. Work, R. F. Denman et D. S. Hoare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4844.

([16]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Health (Bethesda), E 28-38.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris. 96, Boulevard Raspail, Paris 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Constitution des protides des levures en fonction de leur alimentation azotée.* Note (*) de Mme **Suzanne Lafon-Lafourcade**, MM. **Jean Ribéreau-Gayon** et **Émile Peynaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La constitution des protides des levures de brasserie, de distillerie, de boulangerie ou des levures alimentaires, cultivées sur milieux assurant parfaitement leurs besoins en aminoacides et en facteurs de croissance, est connue par de nombreux documents [1]. Par contre, celle des protides de levures alimentées avec un seul aminoacide ou développées en milieu carencé n'a pas été déterminée et d'autre part les levures de vin, qui sont pourtant les plus alcoogènes, n'ont pas donné lieu à de telles études. On sait que les levures peuvent synthétiser tous leurs acides aminés à partir d'une seule source d'azote, même inorganique ($NH_4$). Dans cette Note, nous étudions la constitution des protides des levures en fonction de la nature de leur alimentation azotée; on a ainsi la possibilité de saisir certains processus de la nutrition azotée. Dans une prochaine Note, nous étudierons de la même façon le rôle des facteurs de croissance sur la synthèse protidique.

Le milieu synthétique de base contient du saccharose (150 g/l), les substances minérales nécessaires sous forme de cendres de levures (6 g/l) et tous les facteurs de croissance aux doses optimales; il est tamponné à pH 4,0 par des citrates. La levure utilisée est une souche de *Saccharomyces ellipsoideus* isolée d'un moût de Médoc. L'azote est fourni aux levures par addition de 2 g/l des aminoacides suivants, utilisés individuellement : α-alanine, arginine, acide aspartique, cystine, acide glutamique, glycocolle, histidine, isoleucine, leucine, lysine, méthionine, phénylalanine, proline, sérine, thréonine, tryptophane, tyrosine, valine; une autre série comporte le mélange de tous les aminoacides à 250 mg/l; le chlorure d'ammonium est aussi utilisé seul à 2 g/l. La fermentation est conduite à 25°C, en semi-aérobiose (flacons presque pleins et bouchés d'ouate). Aussitôt après fermentation, les levures sont séparées, pesées (chaque substance azotée donne lieu à un poids de récolte différent suivant son assimilabilité), puis hydrolysées. On détermine dans l'hydrolysat les aminoacides par voie microbiologique. La composition azotée des milieux fermentés est également déterminée; elle montre une excrétion de certains aminoacides.

Le tableau donne quelques exemples de résultats obtenus avec les 19 milieux différents; les valeurs sont les pourcentages des aminoacides en fonction du poids total de protides des levures. On voit que l'acide glutamique, la lysine et la valine sont les aminoacides principaux des levures de vinification. Par comparaison avec les documents de la bibliographie, elles se rapprochent assez des levures de boulangerie, tandis que les levures de bière se distinguent par un taux plus élevé d'arginine et de leucine.

On observe une nette plasticité de la cellule dans sa composition protidique; chaque aminoacide varie sensiblement suivant les conditions nutritionnelles. Certains d'entre eux notamment, lorsqu'ils sont employés comme aliment azoté unique, se retrouvent dans les levures en proportions beaucoup plus importantes que la normale : la richesse des levures en méthionine ou en glycocolle est doublées sensiblement dans ces conditions, celle en tyrosine ou en arginine est triplée, la cystine et l'histidine s'accumulent encore davantage. Ces résultats confirment le phénomène de l'assimilation directe des aminoacides du milieu, signalé par Thorne ([2]), tout au moins pour certains d'entre eux.

| | Mélange d'amino-acides. | $NH_4$. | Ac. glut. | Glyc. | Isol. | Pro. | Tyr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| α-alanine | 4,1 | 3,8 | 3,8 | 3,5 | 6,2 | 5,1 | 4,3 |
| Arginine | 3,6 | 3,8 | 4,5 | 3,4 | 3,0 | 5,8 | 2,2 |
| Acide aspartique | 6,0 | 6,6 | 9,3 | 13,0 | 6,5 | 5,3 | 7,1 |
| Cystine | 0,7 | 0,6 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,5 |
| Acide glutamique | 13,9 | 15,4 | 13,3 | 8,8 | 13,7 | 9,3 | 13,1 |
| Glycocolle | 6,2 | 5,1 | 5,3 | 10,6 | 6,2 | 5,6 | 6,2 |
| Histidine | 1,4 | 1,3 | 0,8 | 0,4 | 1,3 | 2,3 | 1,0 |
| Isoleucine | 6,3 | 6 3 | 6,6 | 6,8 | 6,8 | 5,8 | 7,2 |
| Leucine | 6,3 | 6,3 | 5,6 | 10,2 | 6,5 | 7,7 | 7,6 |
| Lysine | 11,8 | 11,9 | 10,9 | 4,6 | 10,5 | 10,8 | 9,0 |
| Méthionine | 1,7 | 0,6 | 0,9 | 0,1 | 0,7 | 0,7 | 0,6 |
| Phénylalanine | 3,4 | 2,3 | 2,7 | 1,9 | 2,7 | 2,3 | 3,1 |
| Proline | 5,6 | 6,3 | 5,1 | 5,0 | 5,2 | 9,6 | 5,1 |
| Sérine | 7,4 | 7,0 | 7,9 | 10,6 | 7,2 | 8,1 | 6,9 |
| Thréonine | 7,4 | 10,8 | 8,3 | 8,9 | 9,8 | 8,8 | 8,0 |
| Tryptophane | 0,7 | 0,4 | 0,6 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 0,5 |
| Tyrosine | 3,0 | 1,9 | 2,7 | 1,4 | 1,9 | 1,8 | 5,9 |
| Valine | 10,6 | 9,8 | 11,2 | 10,0 | 10,7 | 9,3 | 11,5 |

Quelques aminoacides ont peu d'incidence sur la constitution azotée des levures lorsqu'ils sont employés seuls; ce sont l'arginine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'isoleucine, la méthionine, la sérine, la valine. D'autres au contraire modifient profondément la constitution habituelle des protides, comme le glycocolle et le tryptophane. Enfin certaines sources azotées ont pour effet d'augmenter le taux d'autres aminoacides. Ainsi l'arginine utilisée seule augmente le taux de proline des levures et réciproquement; ces deux aminoacides ont un précurseur commun, la semialdéhyde glutamique, mais dans la même série l'acide glutamique fait peu augmenter l'arginine et pas du tout la proline. Le passage de la tyrosine à la leucine est facile dans les deux sens. Notons encore, à titre d'exemple, que la cystine utilisée seule donne des levures riches en tryptophane et en valine, que l'acide glutamique seul les enrichit en acide aspartique, que le glycocolle seul influe de même sur les taux d'acide aspartique, de leucine, de sérine, etc. A l'inverse, on observe parfois un effet dépressif pour certains groupes d'aminoacides et, par exemple, la sérine et le tryptophane diminuent mutuellement leurs concentrations.

*En résumé,* nous confirmons les notions selon lesquelles les levures sont capables, grâce à leurs systèmes enzymatiques, d'utiliser indifféremment tous les aminoacides qu'on leur offre comme source d'azote (sauf la lysine); mais nous montrons que la constitution des protides des levures varie cependant entre d'assez larges limites selon la source azotée; nous confirmons enfin, tout au moins dans les lignes générales, l'assimilation directe selon le processus de Thorne et mettons en évidence certaines voies préférentielles dans l'assimilation azotée et la synthèse protidique.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) R. J. Block et D. Bolling, *The amino acid composition of proteins and foods.* C. C. Thomas, Springfield, 2e éd., 1951; F. Reiff et coll., *Die Hefen*, H. Carl, Nuremberg, 1960.

(2) R. S. W. Thorne, *J. Inst. Brewing*, 55, 1949, p. 201.

(*Station agronomique et œnologique, Bordeaux.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation de lysine $^{14}C$ et de méthionine $^{35}S$ dans les protéines du cristallin d'animaux soumis à un régime riche en galactose.* Note (*) de M. **Paul Mandel** et Mlle **Margot Thinnes**, présentée par M. René Fabre.

Sous l'effet d'un régime contenant comme seule source de glucides du galactose, on observe une réduction de l'incorporation de la lysine $C^{14}$ et de la méthionine $S^{35}$ dans les protéines du cristallin parallèlement à un début d'opacification.

Dans un travail antérieur, nous avons constaté une réduction de l'incorporation de méthionine $^{35}S$ dans les protéines du cristallin au cours du vieillissement [1]. Considérant que l'opacification du cristallin avec l'âge résulte d'un abaissement du métabolisme énergétique suivi de perturbations des synthèses protéiques, nous avons recherché les modifications éventuelles du renouvellement des protéines dans le cas de l'opacification expérimentale du cristallin réalisée par un régime dont l'apport glucidique est constitué exclusivement par le galactose.

Nos essais ont porté sur 66 rats groupés en 22 lots homogènes de trois animaux du même sexe et âgés de 6 à 7 semaines. Le régime alimentaire est constitué par du saindoux (7 %), de la caséine (15 %), de l'huile de foie de morue (2 %), de la sciure de bois (2 %), un mélange salin (selon Terroine) (4 %) [2], et complété pour 11 lots d'animaux par 70 % de galactose, et pour les autres par 70 % de glucose. Après 6 à 8 jours d'un tel régime, une opacification sous capsulaire à la lampe à fente a été régulièrement constatée par le Professeur J. Nordmann. Les animaux étaient alors sacrifiés et les cristallins, rapidement prélevés dans des conditions stériles, étaient incubés dans l'appareil décrit par C. Wachtl et E. Kinsey [3]. Le milieu de survie de Kei II, préparé selon les indications de ces mêmes auteurs [4] est complété par du polyvinylpyrollidone « Specia » (14 ml pour 100 ml de milieu), de la pénicilline (3 unités par millilitre de milieu), du chloramphénicol (0,3 µg/ml) et suivant le cas, tantôt par 3 µC de lysine 2-$^{14}C$, tantôt par 10 µC de méthionine $^{35}S$ par millilitre. Les durées d'incubation étaient de 4 et 6 h. L'incubation terminée, les cristallins étaient lavés par une solution de NaCl 9 ‰ contenant comme entraîneur 15 ‰ du même acide aminé qui a servi comme marqueur pendant l'incubation, mais non radioactif.

Après l'incubation avec la méthionine $^{35}S$, la suite des opérations était effectuée sur les protéines totales. Après l'incubation avec la lysine $^{14}C$ la suite des opérations était effectuée sur les protéines solubles.

Dans les deux cas, ces protéines étaient traitées à l'acide trichloracétique froid puis à l'acide trichloracétique chaud à 90° pendant 4 mn pour éliminer

les acides aminés radioactifs adsorbés. Dans le cas de la méthionine $^{35}S$, cet acide aminé a été isolé, après hydrolyse, par électrophorèse combinée à la chromatographie sur papier selon G. Biserte, P. Boulanger et P. Paysant (5). Dans le cas de la lysine $^{14}C$, l'isolement a été effectué par chromatographie sur colonne, selon S. Moore, D. H. Spackmann et W. H. Stein (6) et suivi d'un dosage à la ninhydrine.

TABLEAU I.

*Incorporation de lysine* 2-$^{14}C$ *dans les protéines du cristallin de Rat.*
(*Activités spécifiques.*)

| Durée d'incubation | 4 h. | | | 6 h. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N° de l'expérience | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
| Normaux | 12,3 | 12,45 | 12,7 | 7,92 | 6,65 | 6,9 | 7,14 |
| Cataractés | 7,15 | 7,24 | 7,55 | 5,99 | 4,95 | 4,59 | 4,9 |
| Différence (%) | 42 | 42,5 | 41,5 | 24,4 | 25,4 | 33,5 | 31,4 |

TABLEAU II.

*Incorporation de méthionine* $^{35}S$ *dans les protéines du cristallin de Rat.*
(*Activités spécifiques.*)

| Durée d'incubation | 4 h. | | 6 h. | |
|---|---|---|---|---|
| N° de l'expérience | 1. | 2. | 3. | 4. |
| Normaux | 27,3 | 18,6 | 105,7 | 104,1 |
| Cataractés | 13,06 | 9,09 | 50,7 | 47,2 |
| Différence (%) | 52,3 | 50,6 | 52 | 55,5 |

Les résultats de nos expériences sont consignés dans les tableaux ci-dessus. Il ressort de l'examen de ces tableaux qu'au stade tout à fait initial de l'opacification du cristallin, l'incorporation des acides aminés radioactifs dans ses protéines est déjà notablement abaissée. Ceci traduit un trouble du renouvellement des protéines qui peut entraîner des modifications physicochimiques directes ou des transformations qui favorisent les changements envisagés par Z. Dische (7) comme intervenant dans l'opacification. Quant à l'origine de ces opacifications, diverses hypothèses peuvent être invoquées. Il peut s'agir d'une conséquence de l'atteinte du métabolisme énergétique par suite d'une perturbation de la glycolyse avec accumulation de quantités excessives de galactose-1-phosphate (8) et d'uridine diphosphate galactose (9). On conçoit que la réduction de disponibilité en énergie qui en résulte puisse freiner l'activation des acides aminés et de là, leur incorporation dans les protéines. Mais l'éventualité de changements dans la biosynthèse des glycoprotéines du cristallin doit également être prise en considération. Elle aurait également pour origine l'atteinte du cycle des uridines.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) J. NORDMANN, P. MANDEL, U. DARDENNE, J. KLETHI, A. LESSINGER, J. REBEL et N. VIRMAUX, 18e *Congr. Intern. Opht.*, Bruxelles.

(2) J. D. WEILL, *Thèse Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1958, 176 pages dactylographiées.

(3) *Arch. Ophtal.*, 43, 1950, p. 970.

(4) *Amer. J. Ophtal.*, 46, n° 5, Part II, 1958, p. 288.

(5) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2067.

(6) *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.

(7) *Arch. Ophtal.*, 55, 1956, p. 633.

(8) V. SCHWARZ et L. GOLDBERG, *Biochem. Biophys. Acta*, 18, 1955, p. 310.

(9) J. KLETHI et P. MANDEL, *Biochem. Biophys. Acta*, 1962 (sous presse).

(*Clinique Ophtalmologique,*
*Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine*
et *Centre de Recherches nucléaires,*
*Applications biologiques, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude de la structure chimique de l'haptoglobine humaine.* Note (*) de M^mes **Rose Irène Cheftel** et **Lise Cloarec**, présentée par M. Léon Binet.

Hydrolysée par la trypsine et la papaïne, l'haptoglobine donne deux glycopeptides. La partie glucidique de l'un se compose d'acide N-acétylneuraminique, de galactose et de glucosamine; l'autre contient en plus du mannose et du fucose.

Dans un travail précédent [1], nous avons montré que la trypsine coupe la molécule d'haptoglobine Hp en plusieurs glycopeptides d'inégale grosseur. Les plus gros, non dialysables, contiennent 74 % de l'acide N-acétylneuraminique total, — soit 12 molécules sur 16, — entièrement détachables par la neuraminidase. Les plus petits, dialysables, contiennent les quatre autres molécules d'acide N-acétylneuraminique sur lesquelles la neuraminidase reste sans action. Nous avons supposé que ces 4 mol d'acide sialique sont liées à la protéine de façon différente, peut-être par un autre glucide que le galactose.

L'étude de ces divers glycopeptides fait l'objet de cette Note.

1. *Glycopeptides de la partie dialysable.* — La résine Dowex 50 permet d'en séparer quatre différents. Le premier n'est pas adsorbé par la résine. Après hydrolyse acide et chromatographie de partage sur papier, nous avons identifié les glucides suivants : acide sialique, galactose, mannose, fucose et glucosamine, parmi lesquels le galactose est le plus abondant. Ce glycopeptide contient également les acides aminés suivants : lysine, arginine, acides aspartique et glutamique, glycocolle, alanine et sérine.

Les trois autres glycopeptides élués successivement de la résine avec HCl 0,3 N, N et 4 N possèdent tous trois les mêmes glucides : acides sialique, galactose et glucosamine. La partie peptidique semble de plus en plus riche en azote et contient non seulement les acides aminés déjà cités mais aussi les suivants : histidine, proline, tyrosine, valine, thréonine et cystine.

Après action de la papaïne sur l'ensemble de ces glycopeptides, la séparation chromatographique sur Dowex 50 ne donne plus que deux glycopeptides. Le premier, non adsorbé par la résine, contient les mêmes glucides que celui non fixé par la résine avant action de la papaïne : acide sialique, galactose plus abondant que les autres hexoses, mannose, fucose et glucosamine. Le deuxième, retenu par la résine, élué par HCl 0,3 N, contient de l'acide sialique, du galactose et de la glucosamine.

2. *Glycopeptides de la partie non dialysable.* — Ils représentent 74 % de l'acide sialique, 70 % de la glucosamine, et 60 % des hexoses présents dans l'haptoglobine. Après hydrolyse par la papaïne et séparation chromatographique sur Dowex 50, on isole deux glycopeptides qui semblent identiques à ceux de la fraction dialysable. Ils ont la même affinité pour la résine, les mêmes glucides et le même comportement lors de la chroma-

tographie sur papier dans les phases solvantes utilisées (¹). Le glycopeptide non adsorbé par la résine reste sur la ligne de dépôt; le second, élué par HCl 0,3 N, se place entre le galactose et la glucosamine. Tous deux possèdent la même vitesse de migration électrophorétique sur papier dans l'eau ammoniacale.

3. *Groupements terminaux de l'haptoglobine.* — Dans les conditions décrites par Smith (²), la carboxypeptidase détache de l'haptoglobine I d'abord l'acide aspartique, ensuite la leucine. Après 16 h d'hydrolyse, on trouve sensiblement deux fois plus de leucine que d'acide aspartique. Ces acides aminés ont été identifiés par chromatographie sur papier en phases solvantes acides et alcalines. Ajoutés à l'hydrolysat, les acides présumés présents n'ont pas donné de spots supplémentaires.

L'identification des groupements $NH_2$ terminaux a été faite sur le complexe Hb-Hp 2-1, par la méthode de Sanger. Dans la phase éthérée, nous avons trouvé DNP-valine et DNP-leucine ou isoleucine. En petite quantité, nous avons également trouvé le dérivé DNP de l'acide glutamique.

(*) Séance du 19 février 1962.

(¹) R. I. CHEFTEL, L. CLOAREC, J. MORETTI, M. RAFELSON et M. F. JAYLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 993.

(²) A. LIGHT et E. SMITH, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 3151.

(*Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine de Paris, 45, rue des Saints-Pères, Paris.*)

HÉMATOLOGIE. — *Existence dans le sang circulant d'une variété de lymphocytes présentant une activité estérasique non spécifique et un pouvoir colloïdopexique.* Note (*) de MM. **Charles Bimes** et **André Guilhem**, présentée par M. Robert Courrier.

La technique de Nachlas et coll. permet de déceler une activité estérasique non spécifique strictement localisée dans les grands lymphocytes du sang de l'Homme et des Mammifères. Il est également possible de localiser dans ces mêmes cellules un pouvoir colloïdopexique, soit *in vitro* par incubation du sang dans une solution d'encre de Chine, soit *in vivo* par injection de cette solution dans le ventricule gauche. Ces deux propriétés tendent à prouver que les grands lymphocytes du sang sont des éléments histiocytaires distincts des monocytes.

Deux conceptions s'affrontent à propos des fonctions dévolues aux lymphocytes. Pour les uns, ce sont des cellules indifférenciées, passibles de métamorphoses diverses. Pour d'autres, ce sont des cellules à bout de course, éminemment fragiles, qui, notamment sous l'influence des glycocorticoïdes, peuvent livrer à l'organisme les produits de leur désintégration, en vue d'une immédiate réutilisation. Ces deux conceptions trouvent un argument dans l'impossibilité de localiser sûrement dans ces cellules l'élaboration d'un produit spécifique.

L'hypothèse d'une activité lipasique des lymphocytes, avancée par Fiessinger et Marie, défendue également par Bergel ([1]), puis Barnes ([2]), a été infirmée par les déterminations histochimiques précises effectuées, soit par les méthodes de Gomori aux Tweens, soit par les méthodes azoïques, d'utilisation plus récente, qui visent à obtenir un composé diazoïque coloré, par l'action de sels de diazonium sur les produits résultant de la décomposition, par l'enzyme, de divers substrats dérivés du naphtol. Seuls, Wachstein et Wolf ([3]), puis Ackerman ([4]) signalent qu'une activité estérasique non spécifique peut être décelée dans certains lymphocytes, dans le sang de sujets normaux ou leucémiques.

Utilisant comme substrat le naphtol AS-acétate [technique de Gomori ([5])] et, mieux, l'$\alpha$-naphtylacétate [technique de Nachlas et coll. ([6])], nous avons obtenu une réaction positive, dans le sang normal de l'Homme et du Rat, au niveau des monocytes, et aussi au niveau des grands lymphocytes (*fig.* 1, B et C). La réaction a été constamment négative au niveau des petits et moyens lymphocytes.

Nous avons rapproché ces résultats de la réaction également positive obtenue par Lennert ([7]) avec les mêmes techniques, au niveau des éléments réticulo-histiocytaires de petite taille qu'il décrit au niveau des ganglions lymphatiques, et qu'il identifie aux cellules adventitielles des capillaires et aux petites cellules réticulaires de la moelle hématogène. Lennert faisant observer que ces éléments sont morphologiquement très proches des lymphocytes et ne s'en distinguent que par leur aptitude à la colloïdopexie,

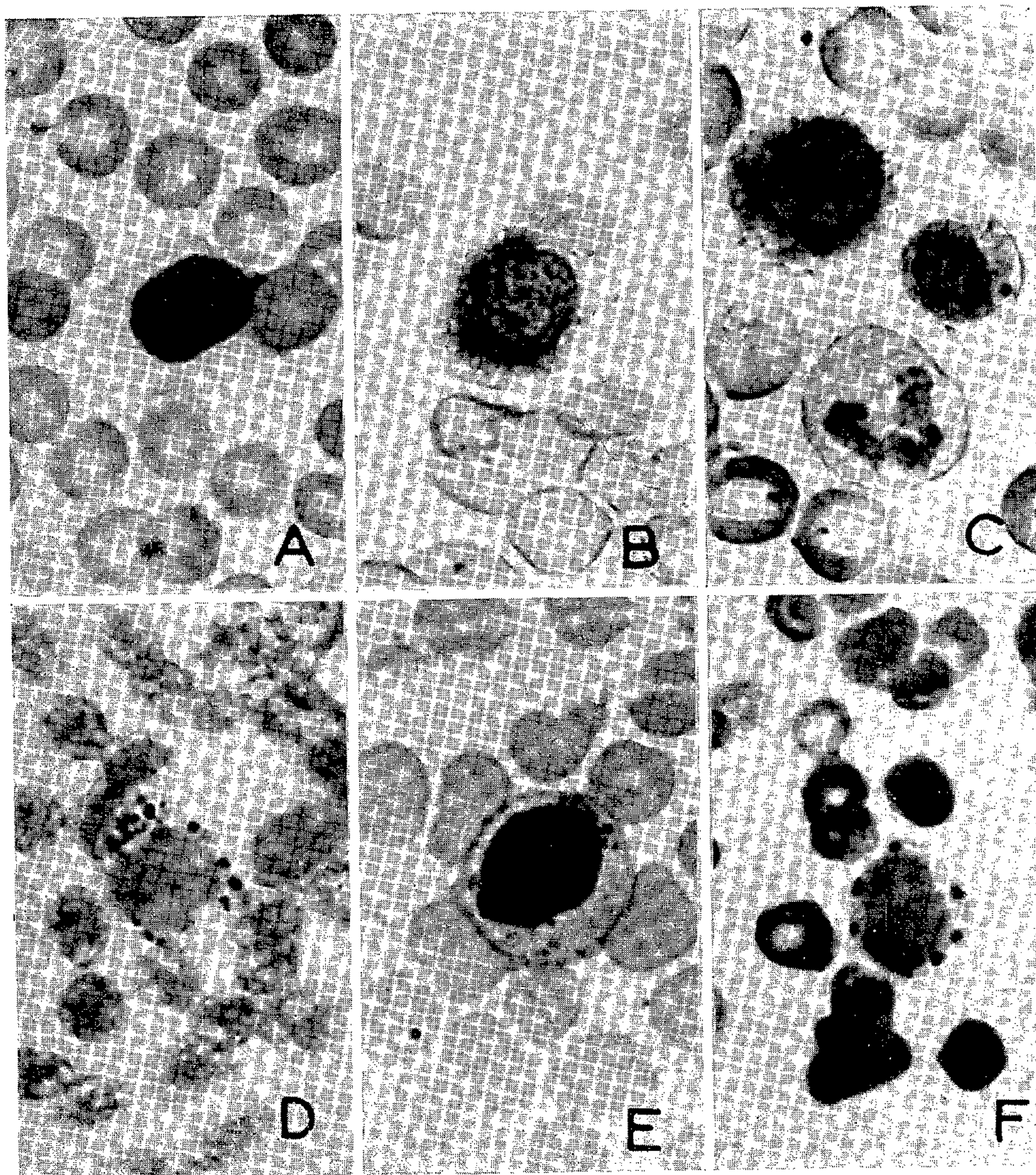



Fig. 1. — Activité estérasique non spécifique
et colloïdopexie des grands lymphocytes du sang circulant (G × 1600).

A. Grand lymphocyte du sang humain (Giemsa).

B. Présence d'une estérase non spécifique dans un grand lymphocyte du sang humain (technique de Nachlas et coll.).

C. Sang humain (même technique) : réaction positive dans un grand lymphocyte, négative dans un petit lymphocyte et un polynucléaire.

D. Colloïdopexie *in vitro* d'un grand lymphocyte du sang humain.

E et F. Colloïdopexie *in vivo* dans deux grands lymphocytes du sang d'un rat (injection d'encre de Chine dans le ventricule gauche).

nous nous sommes demandés si les grands lymphocytes du sang circulant ne bénéficiaient pas aussi de cette aptitude. Downey ([8]) est, à notre connaissance, le seul auteur ayant réussi à obtenir une floculation des colorants vitaux dans les lymphocytes du sang, en recourant à l'artifice qui consiste à injecter ces colorants dans un segment vasculaire où la circulation a été interrompue par deux ligatures.

Nous avons effectué des déterminations qui nous conduisent à confirmer partiellement les résultats obtenus par Downey, en précisant que seuls les grands lymphocytes du sang circulant possèdent un pouvoir colloïdopexique (*fig.* 1, D, E et F).

Nous avons d'abord obtenu un résultat positif *in vitro*, en recueillant 0,5 ml de sang humain normal dans 10 ml d'une solution à 10 % d'encre de Chine dans du sérum physiologique, additionné de 1 % de glucose, la suspension étant portée à l'étuve à 37° pendant 3 h.

Nous avons obtenu de plus beaux résultats en expérimentant *in vivo* chez le Cobaye et le Rat, en injectant dans le ventricule gauche 3 ml (Cobaye) ou 1 ml (Rat) d'une solution à 10 % d'encre de Chine dans du sérum physiologique. Au bout de 3 h, la réaction est seulement positive dans les monocytes et les polynucléaires. Mais, au bout de 48 h, elle devient négative dans les polynucléaires, demeure positive dans les monocytes, et devient également positive dans les grands lymphocytes, dont le cytoplasme renferme souvent 10 à 20 granulations noires. Aucun pouvoir colloïdopexique n'est décelé au niveau des petits et des moyens lymphocytes.

La détection d'une estérase non spécifique et d'un pouvoir colloïdopexique dans les grands lymphocytes du sang circulant nous conduit à distinguer ces cellules des autres lymphocytes, et nous avons trouvé un argument supplémentaire en faveur de cette conception dans le fait qu'il est impossible de déceler une activité estérasique ou un pouvoir colloïdopexique au niveau du thymus, qui est peuplé d'authentiques lymphocytes, mais pratiquement dépourvu d'éléments réticulo-histiocytaires. Nous considérons que les grands lymphocytes du sang circulant sont des éléments histiocytaires jeunes, et nous proposons de leur attribuer la dénomination d'hémohistiocytes. Rien, en effet, ne nous interdit de penser qu'il existe dans le sang normal deux catégories de cellules histiocytaires : les unes, les monocytes, possédant un équipement enzymatique leur permettant d'exercer immédiatement des fonctions relativement précises, les autres susceptibles d'extérioriser, si besoin est, des potentialités probablement étendues.

Cette conception vient confirmer et compléter les résultats obtenus par Rebuck et coll. ([9]) qui, dans les réactions inflammatoires expérimentalement provoquées, suivent, en observation continue, la transformation en macrophages de mononucléaires lymphocytiformes, certainement venus du sang, et qui ne sont pas des monocytes. Elle explique aussi pourquoi,

dans certaines conditions expérimentales, certaines cellules de la lymphe thoracique peuvent élaborer des anticorps plasmatiques [Wesslén ([10])], en se transformant en cellules plasmocytoïdes, voire en authentiques plasmocytes [Holub et Riha ([11])]. Elle explique enfin pourquoi, au cours de certains processus infectieux, on voit apparaître dans le sang des « leucocytes plasmocytoïdes », formes de transition, que la microscopie ordinaire ou même la microscopie électronique [Low ([12])] hésitent à classer dans le groupe des lymphocytes ou celui des monocytes.

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) J. Bergel, *Z. exp. Path. Ther.*, 21, 1920, p. 216.

([2]) J. M. Barnes, *Brit. J. exp. Path.*, 21, 1940, p. 264.

([3]) M. Wachstein et G. Wolf, *J. Histochem.*, 6, 1958, p. 457.

([4]) G. A. Ackerman, *The lymphocyte and lymphocytic tissue*, Éd. Rebuck, Hoeber Inc., 1960, p. 28.

([5]) G. Gomori, *Intern. Rev. Cytol.*, 1, 1952, p. 323.

([6]) M. M. Nachlas, T. C. Goldstein, D. H. Rosenblatt, M. Kirsh et A. M. Seligman, *Histochem. Cytochem.*, 7, 1959, p. 50.

([7]) K. Lennert, *Lymphknoten Diagnostik in Schnitt und Ausstricht*, Springer-Verlag, Berlin, Bd A, 1961.

([8]) H. Downey, *Anat. Rec.*, 12, 1917, p. 429.

([9]) J. W. Rebuck, R. Monto, E. A. Monaghan et J. M. Riddle, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 73, 1958, p. 8.

([10]) T. Wesslén, *Acta dermat. venereol.*, 32, 1952, p. 265.

([11]) M. Holub et J. Riha, *Mechanisms of antibody formation, Proc. Symp. Prague*, Acad. Press Inc., 1960, p. 30.

([12]) F. N. Low, *The lymphocyte and lymphocytic tissue*, Éd. Rebuck, Hoeber Inc., 1960, p. 54.

*(Laboratoire d'Histologie,*
*Faculté de Médecine de Toulouse.)*

MÉDECINE. — *Importance du diagnostic précoce de la sclérose en plaques d'origine rickettsienne.* Note (*) de M. **Paul Le Gac**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étiologie rickettsienne et néo-rickettsienne possible de la sclérose en plaques confère au diagnostic précoce une importance d'autant plus grande que l'agent pathogène est sensible aux antibiotiques à large spectre. Cinq cas de début récent réagissent de façon spectaculaire avec récupération totale.

La sclérose en plaques est une des maladie les plus fréquentes parmi les affections organiques du système nerveux. Elle est en nette progression depuis une quinzaine d'années.

Qu'elle se manifeste sous la forme d'une simple paraplégie spasmodique ou sous la forme plus complexe d'une atteinte médullo-cérébelleuse avec parfois participation des noyaux centraux, la sclérose en plaques est rarement diagnostiquée à son début et c'est le plus souvent une maladie chronique qui se présente aux neurologues.

L'importance de son diagnostic précoce ne s'imposait pas parce qu'elle demeurait une maladie mystérieuse, incurable, d'origine inconnue.

Plusieurs observations épidémiologiques ayant attiré notre attention sur le rôle possible des rickettsies dans l'étiologie de la sclérose en plaques ([1]), nous avons été amené à reconsidérer la théorie infectieuse de Pierre Marie ([2]) qui, dès 1884, observant que cette affection se manifestait généralement à la suite d'une maladie infectieuse, incriminait le germe causal de cette dernière comme susceptible d'être l'agent pathogène responsable.

Nous inspirant de ses travaux et de ceux de Déjerine ([3]), nous avons établi que la sclérose en plaques pouvait être une complication vasculaire des rickettsioses ou néo-rickettsioses, dont les agents pathogènes spécifiquement angéiotropes provoquent au niveau de l'axe médullo-cérébelleux des lésions d'artérite, d'endartérite, d'endothélite. Ce sont ces lésions vasculaires qui entraînent une perturbation de la nutrition du tissu nerveux ainsi que l'avait déjà vu Rindfleisch ([4]) en 1863. Cette perturbation s'adressant aux éléments majeurs oxygène et glucose réalise un processus d'anoxie et condamne ainsi le tissu nerveux à un état de vie ralentie.

Dès lors, l'importance du diagnostic précoce s'impose d'autant plus que les rickettsies et néo-rickettsies sont spécifiquement sensibles aux antibiotiques à large spectre qui en représentent le traitement pierre de touche.

Cette importance est mise en évidence par les cinq cas suivants dans lesquels un diagnostic précoce a permis d'appliquer le traitement spécifique assez tôt pour obtenir d'heureux résultats immédiats malgré la sévérité du tableau clinique.

*Observation* 31.618. — Jeune femme, 33 ans, présente en mars 1961 une sclérose en plaques diagnostiquée au 20[e] jour. Séro-diagnostic légèrement positif sur *R. conori*. L'antibiothérapie à large spectre associée à la balnéothérapie alguée est appliquée le 24 mars. Régression spectaculaire des

divers troubles. Le 14 avril, la malade a repris son activité habituelle. Depuis dix mois aucun signe ne permet plus un diagnostic rétrospectif.

*Observation* 2.387. — Jeune femme belge, 29 ans, présente une sclérose en plaques diagnostiquée en mars 1961, un mois après l'apparition des premiers symptômes. Séro-diagnostic positif sur *R. prowazeki* et légèrement sur Q 18. Antibiothérapie à large spectre et bains algués permettent une récupération totale dès avril 1961, soit un mois à partir de leur application. Résultats confirmés dix mois après.

*Observation* 23.037. — Jeune femme, 34 ans, présente en novembre 1959 les premiers signes d'une sclérose en plaques diagnostiquée le 8 décembre 1959. Le séro-diagnostic se montre négatif même après réactivation. Les antibiotiques à large spectre associés à la balnéothérapie alguée appliqués à partir du 20 décembre apportent une amélioration rapide et en janvier 1960 la malade a récupéré la majeure partie de son activité. Début février, la récupération est totale; elle le demeure avec un recul dépassant deux ans.

*Observation* 2.456. — Jeune femme belge, 31 ans, présente en août 1961 les premiers signes oculaires d'une sclérose en plaques confirmée peu après par un neurologue. Le séro-diagnostic se montre positif sur *R. conori* et légèrement sur *R. prowazeki* et V 14. Les antibiotiques à large spectre associés aux bains algués sont appliqués le 3 mars 1961, permettant dans les trois mois qui suivent une reprise de l'activité normale. Résultat confirmé dix mois après.

*Observation* 645. — Jeune homme préparateur en pharmacie, 34 ans. Diagnostic en août 1961 d'une sclérose en plaques dont les premiers signes peuvent se retrouver dans les mois qui précèdent. Séro-diagnostic négatif même après réactivation. Antibiothérapie et bains algués appliqués en octobre 1961 sont suivis d'un rétablissement spectaculaire avec reprise du travail le 12 décembre 1961.

Nous soulignons que dans deux de ces cas, la réaction sérologique s'est constamment montrée négative, même après réactivation, ce qui s'explique, entre autres, par le fait que nous ne disposons que d'une gamme insuffisante d'antigènes nécessaires à la réaction de micro-agglutination sur lame de P. et M. Giroud (5).

*Conclusion.* — L'étiologie rickettsienne de la sclérose en plaques confère une importance primordiale au diagnostic précoce de cette affection.

Cinq cas récents réagissent spectaculairement au traitement spécifique avec rapide « *restitutio ad integrum* » conformément à la conclusion de notre note du 28 mars 1960 (6).

(*) Séance du 19 février 1962.
(1) P. Le Gac, P. Giroud et N. Dumas, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1937.
(2) P. Marie, *Progrès Médical*, 1884.
(3) Déjérine, *Rev. Med. Mens.*, 1883.
(4) Rindfleisch, *Virchows. Arch.*, 26, 1863.
(5) P. et M. Giroud, *Bull. Soc. Path. exot.*, 37, 1944, p. 84.
(6) P. Le Gac, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2474.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Évolution de la radioactivité de l'acide désoxyribonucléique chez la Souris après administration de thymidine tritiée.* Note de Mlle **Nicole de Lesdain** et M. **Claude Paoletti**, présentée par M. Léon Binet.

L'activité spécifique de l'ADN extrait de la rate et de l'intestin de Souris après administration de thymidine tritiée passe par deux maximums, l'un vers la 3e heure, l'autre vers la 15e-24e heure. Certaines hypothèses, expliquant la chute de l'AS entre ces deux maximums, sont discutées.

En vue d'obtenir des acides désoxyribonucléiques (ADN) marqués *in vivo*, il nous a semblé nécessaire de suivre tout d'abord l'évolution dans le temps de l'activité spécifique (AS) de l'ADN extrait de l'intestin et de la rate de la Souris après administration intraveineuse de thymidine tritiée ($^3$H-TdR). Les résultats obtenus sont assez intéressants en eux-mêmes pour faire l'objet de la présente Note.

Des souris Swiss et des souris AK isogéniques, âgées de 2 à 6 mois, reçoivent indépendamment par voie intraveineuse 20 μ. de thymidine méthyl-$^3$H, d'A. S. 3 150 c/mole.

Les animaux sont sacrifiés par groupe de 5 à des temps réguliers à partir de la 30e minute après l'injection et jusqu'au 5e jour. L'extraction de l'ADN à partir des intestins soigneusement lavés et des rates congelées dès la mort de l'animal est effectuée simultanément par les méthodes de Schmidt Thannhauser (S. T.) et de Kay Simmons et Dounce (K. S. D.). La concentration de l'ADN est déterminée par la méthode de Dische-Burton, sa radioactivité par l'emploi d'un compteur à scintillation liquide Packard.

Les résultats (*fig.* 1) sont analogues quelle que soit la technique d'extraction de l'ADN : le tableau I en donne un exemple pour l'ADN de la rate de souris AK. L'AS de L'ADN en fibres ne varie pratiquement pas d'une précipitation à l'autre.

Il apparaît pour les deux souches de souris et pour chacun des deux organes examinés, un premier maximum suivi d'une diminution importante de l'AS. Ce phénomène peut donner lieu à différentes hypothèses:

*a.* Existence d'une toxicité due à $^3$H accumulé en quantités trop importantes au niveau de certaines cellules qui seraient détruites en éliminant l'ADN marqué qu'elles contenaient. Cette supposition est peu vraisemblable; des doses dix fois moindres de radioactivités (0,1 μc/g) donnant des résultats strictement comparables.

*b.* La présence dans l'ADN d'impuretés ou de contaminants très radioactifs en concentration analogue, après des traitements aussi différents que les méthodes S. T. et K. S. D. semble exclue. En outre, après chromatographie, tout le tritium de l'ADN est concentré dans la thymine.

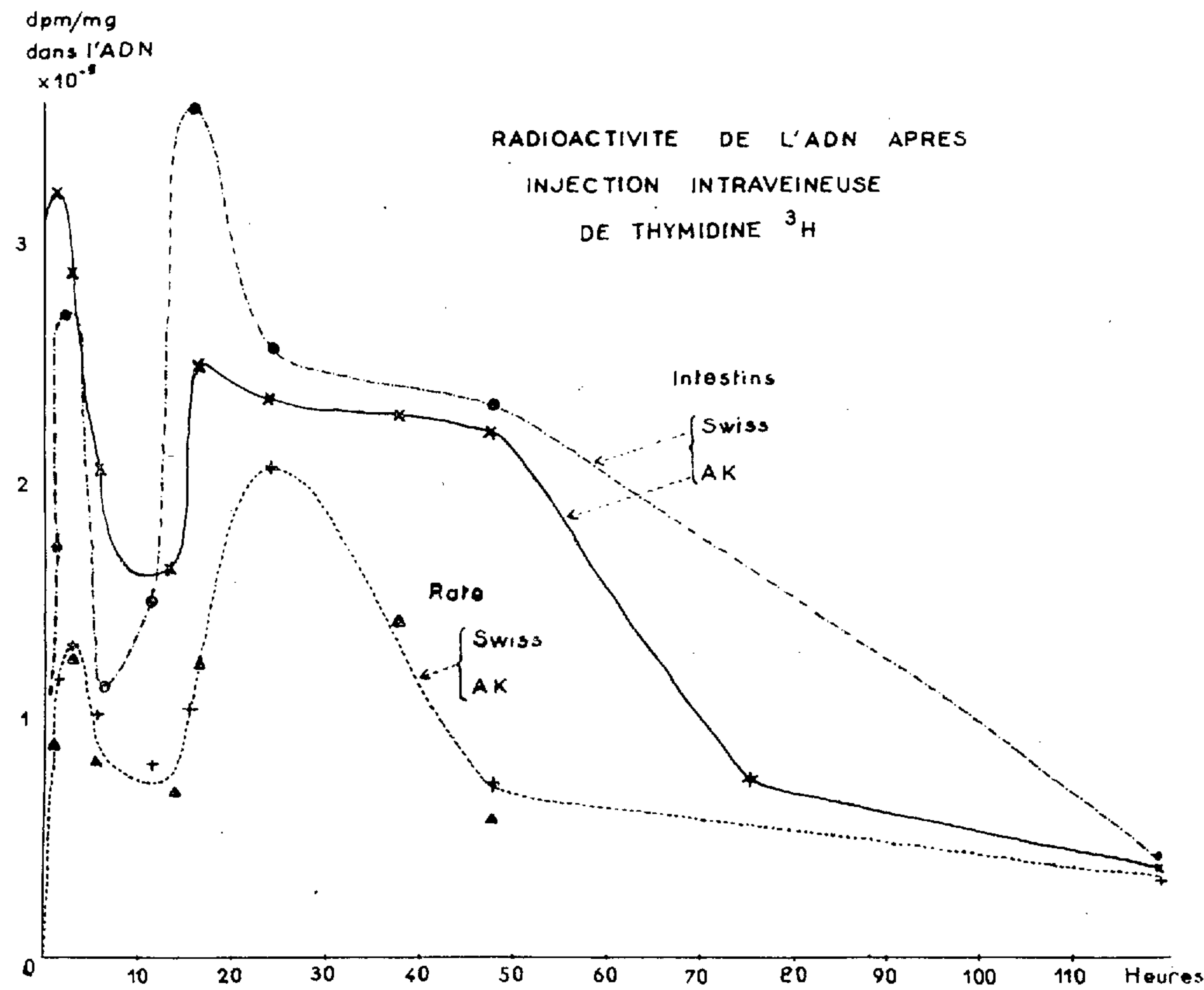
On peut cependant envisager ([1]) que soit associé à l'ADN, l'un de ses précurseurs doué d'une réactivité chimique très voisine, de haut poids moléculaire, donc acidoinsoluble, et provenant du métabolisme de TdR.

TABLEAU I.

*Comparaisons des activités spécifiques de l'ADN*

(Rates de souris AK) isolé à l'état d'extrait perchlorique (*a*) ou sous forme de fibres (*b*)].

| Temps après injection (h). | AS de l'ADN (d. p. m./mg × $10^{-4}$). *a*. | *b*. |
|---|---|---|
| 0,5 | 5,45 | 5,92 |
| 1,5 | 11,70 | 12,20 |
| 3 | 13,30 | 16,00 |
| 6 | 10,20 | 10,10 |
| 11,5 | 8,35 | 9,60 |
| 16 | 10,40 | 11,00 |
| 24 | 20,60 | 21,60 |
| 48 | 7,25 | 8,70 |
| 120 | 3,68 | 3,31 |




*c*. L'existence de populations cellulaires à renouvellement accéléré dont l'ADN serait plus rapidement marqué, puis éliminé par libération de cellules viables ou non, pourrait expliquer la chute de l'AS. Dans ce cas,

la durée de vie des cellules devrait être raccourcie et, par conséquent, l'index mitotique de la population augmenté.

D'autre part, le volume des compartiments biochimiques précurseurs de l'ADN de ces populations, devrait être diminué pour expliquer l'augmentation de la vitesse d'incorporation du traceur dans cet ADN.

*d.* Malgré l'hétérogénéité morphologique (2), (3), métabolique (4), histo-autoradiographique (5), (6) et chimique (7) de l'ADN démontrée chez les Mammifères, peu d'auteurs ont envisagé les conséquences de ces faits sur la cinétique de l'incorporation des précurseurs marqués dans l'ADN.

Certaines données déjà publiées (8) à (11), nos résultats, et le travail de Thompson et coll. (13) sur fibroblastes de souris suggèrent que cette hétérogénéité puisse se traduire par l'existence de plusieurs fractions d'ADN dont l'une se renouvellerait indépendamment du cycle cellulaire.

*e.* L'hypothèse d'un échange entre certaines fractions des molécules d'ADN et certains métabolites tritiés exogènes provenant de la TdR, retenue par Zamenhof et coll. (12) pour *E. Coli*, peut également être invoquée ici.

Le deuxième maximum d'AS de l'ADN correspond suivant les données classiques (14) à la synthèse de l'ADN précédant, dans l'interphase, la mitose.

(1) L. E. FEINENDEGEN, V. P. BOND et R. B. PAINTER, *Expt. Cell. Res.*, 22, 1961, p. 281.

(2) M. E. BREUER et C. PAVAN, *Chromosoma*, 7, 1955, p. 371.

(3) A. FICQ, *Labor. Invest.*, 8, 1959, p. 237.

(4) A. BENDICH, P. S. RUSSEL et G. B. BROWN, *J. B. C.*, 203, 1953, p. 305.

(5) S. R. PELC, *Labor. Invest.*, 8, 1959, p. 225.

(6) J. WOODARD, E. RASCH et H. SWIFT, *J. B. B. C.*, 9, 1961, p. 445.

(7) A. BENDICH, J. R. FRESCO, H. S. ROSENKRANZ et S. M. BEISER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3671.

(8) E. HAMMARSTEN, S. AQVIST, E. P. ANDERSON, N. A. ELIASSON et E. THORELL, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1568.

(9) R. K. BARCLAY et E. GARFINKEL, *P. S. E. B. M.*, 101, 1959, p. 419.

(10) V. P. BOND, L. E. FEINENDEGEN et E. P. CRONKITE, *Symposium on the detection and use of Tritium in the physical and biological Sciences*, Vienne, mai 1961, T. T. S. 115.

(11) G. G. STEEL, *Symposium on the detection and use of Tritium in the physical and biological Sciences*, Vienne, mai 1961, T. T. S. 142.

(12) S. ZAMENHOF, E. REINER, R. DE GIOVANNI et K. RICH, *J. B. C.*, 219, 1956, p. 165.

(13) R. Y. THOMPSON, J. PAUL et T. N. DAVIDSON, *Bioch. J.*, 69, 1958, p. 553.

(14) C. P. LEBLOND et B. E. WALKER, *Physiol. Rev.*, 36, 1961, p. 255.

*(Institut Gustave Roussy, Unité de Biochimie, Villejuif, Seine.)*

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

---

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1962.
(*Suite.*)

Académie des Sciences de Lettonie, Bibliothèque fondamentale. Savants de la Lettonie soviétique. *Akademike Lidija Liepina biobibliografija.* Riga, 1961; 1 vol. 21 cm.

Id. *Akademikis Gustavs Vanags biobibliografija.* Riga, 1961; 1 vol. 21 cm.

*Territoire des terres australes et antarctiques françaises.* Comité national français des recherches antarctiques. *Carte géologique de l'Antarctique,* par André Cailleux. Échelle à la latitude 71° : 1/10 000 000$^{e}$, 1961; 1 planche 74 × 95 cm.

*Nouveau traité de chimie minérale* sous la direction de Paul Pascal. Tome VI. *Bore. Aluminium. Gallium. Indium. Thallium,* par Paul Pascal, André Chrétien, Yves Trambouze, J.-C. Hutter, W. Freundlich. Paris, Masson, 1961; 1 vol. 26 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XCVII. *Méthodes de la cartographie de la végétation,* Toulouse 16-21 mai 1960. Extrait. Paris, C. N. R. S., 1961; 1 fasc. 24 cm.

Publications du Muséum national d'histoire naturelle. *Travaux du Laboratoire de La Jaysinia à Samoëns, Haute-Savoie* (Fondation Cognacq-Jay). *Recueil,* publié sous la direction de Henri Humbert. Paris, Éditions du Muséum, 1961; 1 fasc. 25 cm.

*Étoiles intermédiaires (zone* $+5°$ *à* $+15°$). *Catalogue déduit des positions observées à l'aide du cercle méridien de l'Observatoire de Nice de* 1912 *à* 1914, par Gaston Fayet. Extrait des *Annales du Bureau des Longitudes.* T. XIII. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 28 cm.

*Information et Cybernétique* sous la direction de Louis Couffignal. *Information thermodynamique. Vie et pensée,* par François Bousack. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24 cm.

Muséum national d'histoire naturelle. *Objets et Mondes.* Revue du Musée de l'Homme. Tome I, fasc. 3-4, 1961; 1 fasc. 27 cm (présenté par M. Robert Courrier).

(*A suivre.*)